

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2002-261345
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-261345]

出願人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2003年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3069822

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42175

【提出日】 平成14年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高橋 表

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 水谷 一良

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 安波 昭一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1) で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

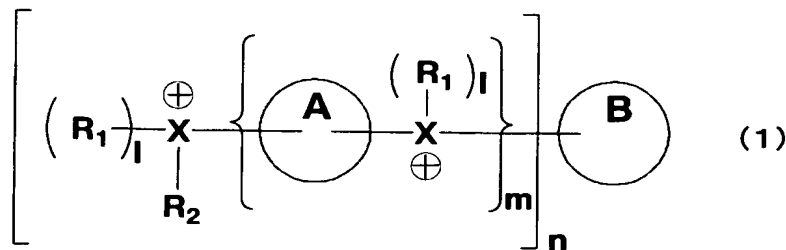
(B) アルカリ可溶性樹脂、

(C) 酸の作用により (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤、及び、

(D) 一般式 (a) と、一般式 (I) ~ (IV) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも 1 つ

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化 1】



一般式 (1) 中、

X は、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個の X は、同一であっても異なってもよい。

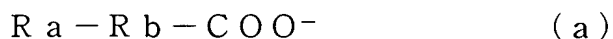
R₁ 及び R₂ は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。R₁ が複数個ある場合に、複数個の R₁ は、同一であっても異なってもよい。R₂ が複数個ある場合に、複数個の R₂ は、同一であっても異なってもよい。また、R₁ と R₂、R₁ と A、R₁ と B、R₂ と A、R₂ と B が結合して環を形成してもよい。

A 及び B は、各々独立に、X⁺間を連結する炭化水素構造を表す。但し、A 又は B を介して連結された X⁺間の少なくとも 1 つは、連結された X⁺が同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なってもよい。

l は、0 又は 1 を表す。但し、X が硫黄原子の場合に X⁺に結合している R₁を括る l は 1 を表し、X が酸素原子の場合に X⁺に結合している R₁を括る l は 0 を表す。

m は、0 ～ 1 0 の整数を表す。

n は、1 ～ 6 の整数を表す。但し、m が 0 の場合に、n は、2 以上の整数を表す。

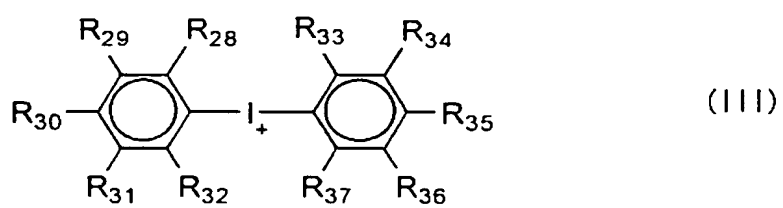
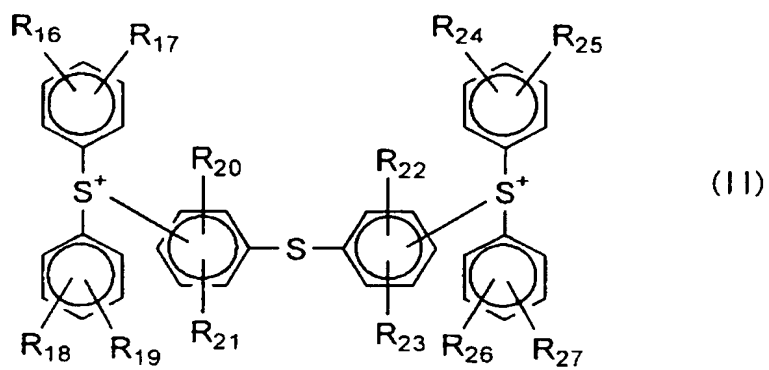
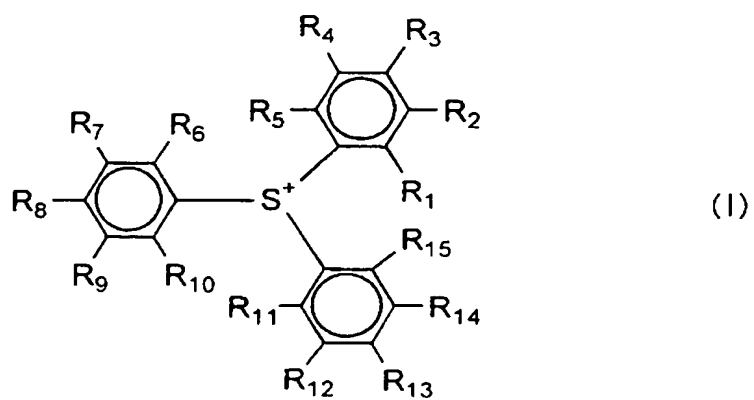


一般式 (a) において、

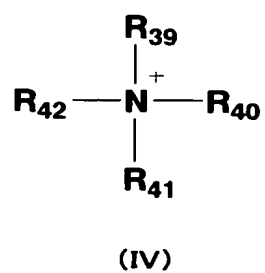
R a は水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基、置換または無置換の炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、-C O O⁻あるいは -S O₃⁻を表す。

R b は、単結合、-C (=O)-、-NH-、または -S (=O)₂-を表す。

【化 2】



【化 3】



上記一般式 (I) ~ (IV) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

$R_{39} \sim R_{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

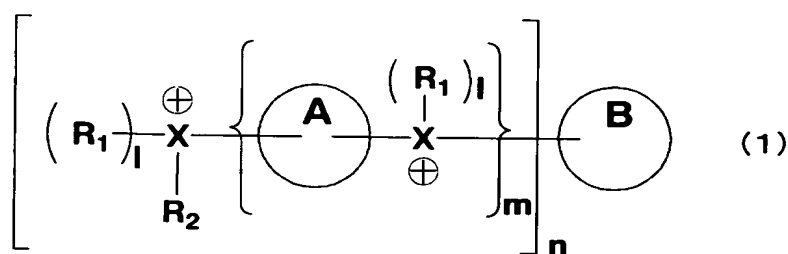
【請求項2】 (A) 下記一般式 (1) で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B) アルカリ可溶性樹脂、

(C) 酸の作用により (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤、及び、

(D) 一般式 (b) と、一般式 (I) ~ (IV) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも1つを含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化4】



一般式 (1) 中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なってもよい。

R_1 及び R_2 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。 R_1 が複数個ある場合に、複数個の R_1 は、同一であっても異なってもよい。 R_2 が複数個ある

場合に、複数個の R_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 R_1 と R_2 、 R_1 と A、 R_1 と B、 R_2 と A、 R_2 と B が結合して環を形成してもよい。

A 及び B は、各々独立に、 X^+ 間を連結する炭化水素構造を表す。但し、A 又は B を介して連結された X^+ 間の少なくとも 1 つは、連結された X^+ が同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なってもよい。

l は、0 又は 1 を表す。但し、X が硫黄原子の場合に X^+ に結合している R_1 を括る l は 1 を表し、X が酸素原子の場合に X^+ に結合している R_1 を括る l は 0 を表す。

m は、0 ～ 10 の整数を表す。

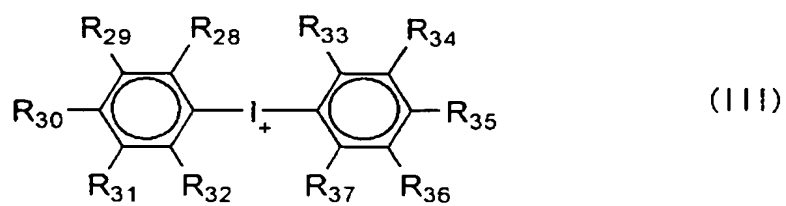
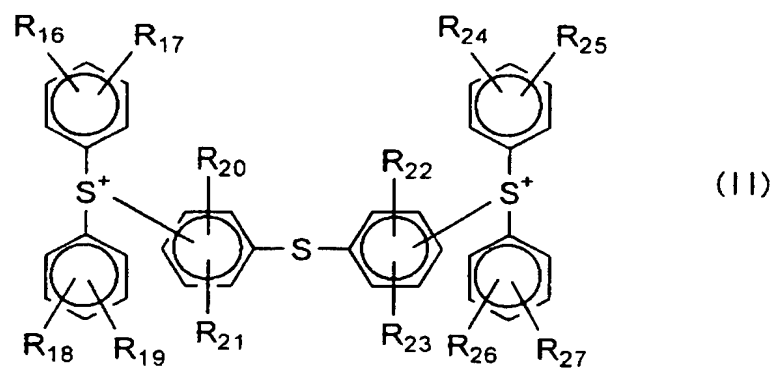
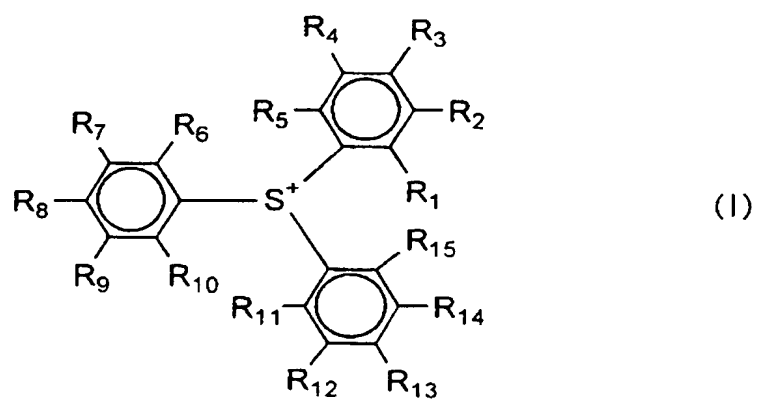
n は、1 ～ 6 の整数を表す。但し、 m が 0 の場合に、 n は、2 以上の整数を表す。



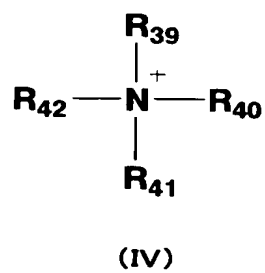
一般式 (b) において、

$R a$ は水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ～ 16 のアリール基、置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、 $-COO^-$ あるいは $-SO_3^-$ を表す。

【化 5】



【化 6】



上記一般式 (I) ~ (IV) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

$R_{39} \sim R_{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

【請求項3】 (D) 成分が、上記一般式 (a) と、上記一般式 (I) 又は (II) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも1つであることを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

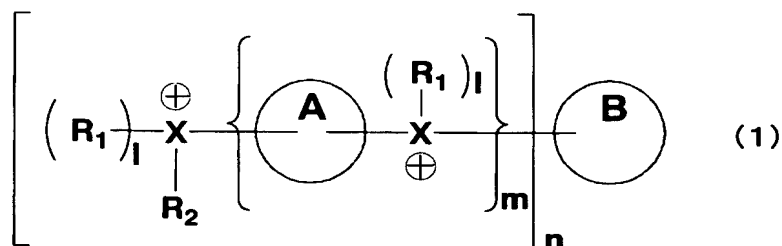
【請求項4】 更に、(E) 含窒素有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項5】 (A) 下記一般式 (1) で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び

(D) 一般式 (a) と、一般式 (I) ~ (IV) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも1つ、及び、

(F) 酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化7】



一般式 (1) 中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なって

いてもよい。

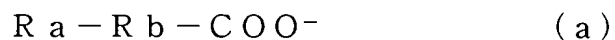
R_1 及び R_2 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。 R_1 が複数個ある場合に、複数個の R_1 は、同一であっても異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合に、複数個の R_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 R_1 と R_2 、 R_1 と A、 R_1 と B、 R_2 と A、 R_2 と B が結合して環を形成してもよい。

A 及び B は、各々独立に、 X^+ 間を連結する炭化水素構造を表す。但し、A 又は B を介して連結された X^+ 間の少なくとも 1 つは、連結された X^+ が同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なってもよい。

l は、0 又は 1 を表す。但し、X が硫黄原子の場合に X^+ に結合している R_1 を括る l は 1 を表し、X が酸素原子の場合に X^+ に結合している R_1 を括る l は 0 を表す。

m は、0 ～ 10 の整数を表す。

n は、1 ～ 6 の整数を表す。但し、 m が 0 の場合に、 n は、2 以上の整数を表す。

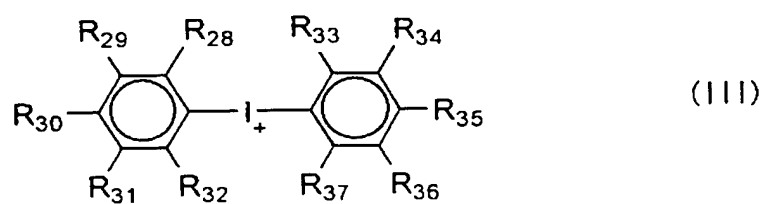
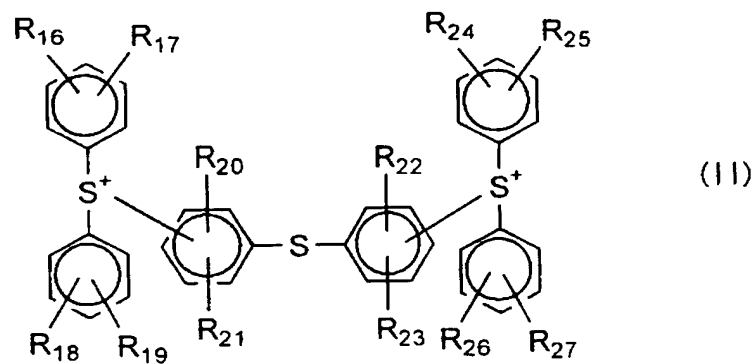
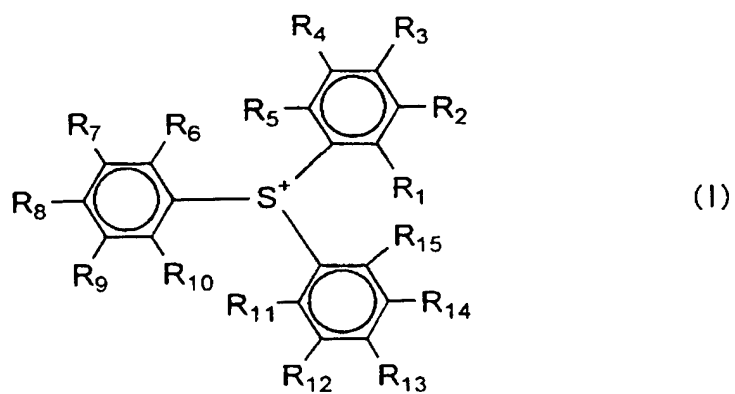


一般式 (a) において、

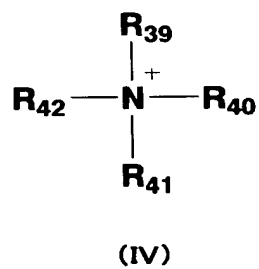
R_a は水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ～ 16 のアリール基、置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、 $-COO^-$ あるいは $-SO_3^-$ を表す。

R_b は、単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、または $-S(=O)_2-$ を表す。

【化 8】



【化 9】



上記一般式 (I) ~ (IV) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

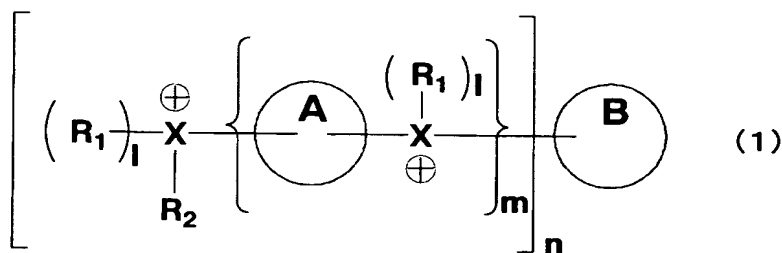
$R_{39} \sim R_{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

【請求項6】 (A) 下記一般式 (1) で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(D) 一般式 (b) と、一般式 (I) ~ (IV) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも1つ、及び、

(F) 酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化10】



一般式 (1) 中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なってもよい。

R_1 及び R_2 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。 R_1 が複数個ある場合に、複数個の R_1 は、同一であっても異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合に、複数個の R_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 R_1 と R_2 、 R_1 とA、 R_1 とB、 R_2 とA、 R_2 とBが結合して環を形成してもよい。

A 及び B は、各々独立に、X⁺間を連結する炭化水素構造を表す。但し、A 又は B を介して連結された X⁺間の少なくとも 1 つは、連結された X⁺が同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なってもよい。

l は、0 又は 1 を表す。但し、X が硫黄原子の場合に X⁺に結合している R₁を括る l は 1 を表し、X が酸素原子の場合に X⁺に結合している R₁を括る l は 0 を表す。

m は、0 ～ 1 0 の整数を表す。

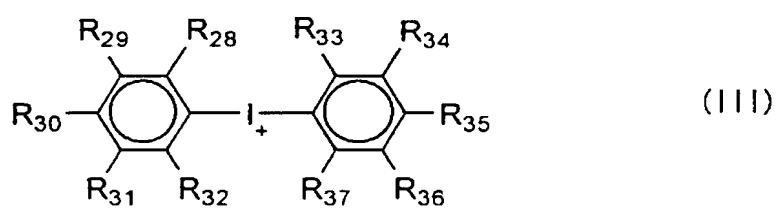
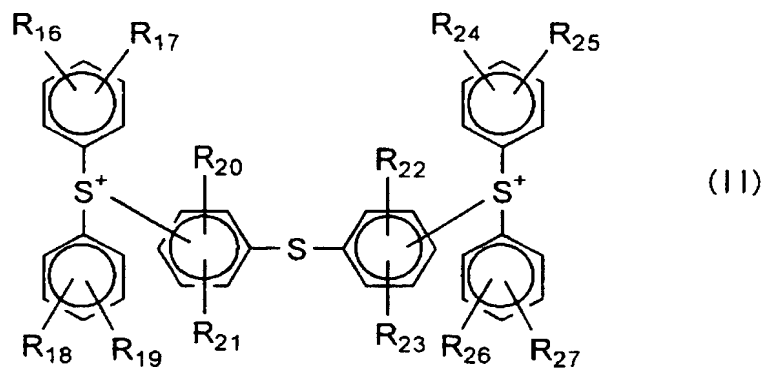
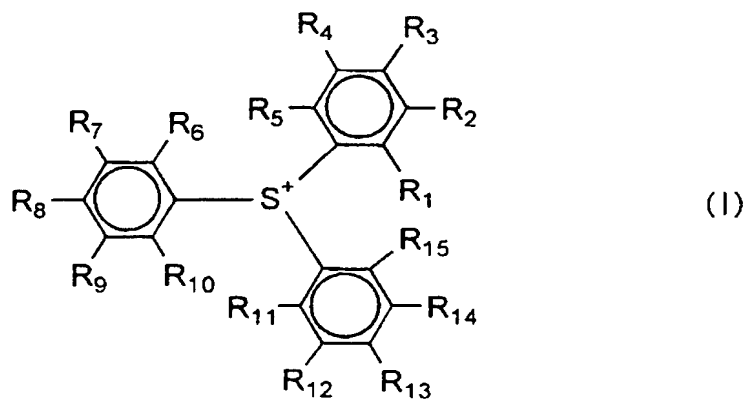
n は、1 ～ 6 の整数を表す。但し、m が 0 の場合に、n は、2 以上の整数を表す。



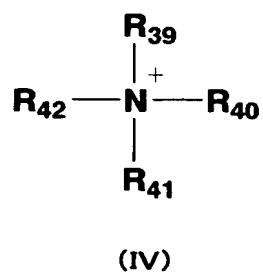
一般式 (b) において、

R a は水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基、置換または無置換の炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、-C O O⁻あるいは -S O₃⁻を表す。

【化 1 1】



【化 1 2】



上記一般式 (I) ~ (IV) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子又は $-S-R_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

$R_{39} \sim R_{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

【請求項7】 (D)成分が、上記一般式 (a) と、上記一般式 (I) 又は (II) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも1つであることを特徴とする請求項5に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 更に、(E) 含窒素有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項5~7のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 活性光線又は放射線が、電子線、X線、EUV光から選ばれることを特徴とする、請求項1~8のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のファブリケーションプロセスに好適に用いられるレジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に、電子線、X線、EUV光を使用して高精細化したパターンを形成し得るレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パター

ン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、X線、EUV光を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

【0003】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のレジストが望まれている。

かかる電子線やX線リソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられている。

化学増幅型レジストの性能向上に対しては、これまで種々の検討がなされてきたが、特に酸発生剤の観点からは下記に示すような検討がなされてきた。

例えば、特許文献1（特公平8-3635号公報）には有機ハロゲン化合物が、特許文献2（特開平2-52348号公報）にはBr、Clが置換した芳香族化合物が、特許文献3（特開平4-367864号公報）及び特許文献4（特開平4-367865号公報）にはBr、Clが置換されたアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物が、特許文献5（特開平3-87746号公報）にはハロアルカンスルホネート化合物が、特許文献6（特開平6-199770号公報）にはヨードニウム、スルホニウム化合物が、特許文献7（特許第2968055号明細書）にはフェノール性ヒドロキシ基を有するトリフルオロメタンスルホネート化合物が、特許文献8（特開2001-142200号公報）にはフェノール性ヒドロキシ基を有する特定のベンゼンスルホネート化合物がそれぞれ開示されている。

しかしながら、これらの化合物の、いずれの組合せにおいても、超微細領域での良好なパターン形状、良好な孤立性能を同時に満足できるものではなかった。

【0004】

【特許文献1】

特公平8-3635号公報

【特許文献2】

特開平2-52348号公報

【特許文献3】

特開平 4-367864 公報

【特許文献 4】

特開平 4-367865 号公報

【特許文献 5】

特開平 3-87746 号公報

【特許文献 6】

特開平 6-199770 号公報

【特許文献 7】

特許第 2968055 号明細書

【特許文献 8】

特開 2001-142200 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、活性光線又は放射線、特に電子線、X線又はEUV光を用いた半導体素子の微細加工において感度及び解像力に優れたレジスト組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、上記目的が、特定構造の酸発生剤を用いることによって達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は下記構成より成る。

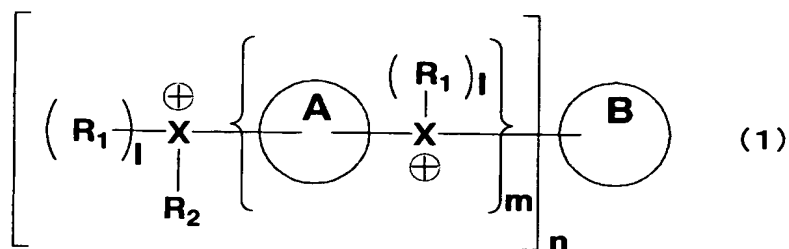
【0007】

- (1) (A) 下記一般式(1)で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
- (B) アルカリ可溶性樹脂、
- (C) 酸の作用により(B)成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤、及び、
- (D) 一般式(a)と、一般式(I)～(IV)で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも1つ

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【0008】

【化13】



【0009】

一般式(1)中、

Xは、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個のXは、同一であっても異なってもよい。

R₁及びR₂は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表す。R₁が複数個ある場合に、複数個のR₁は、同一であっても異なってもよい。R₂が複数個ある場合に、複数個のR₂は、同一であっても異なってもよい。また、R₁とR₂、R₁とA、R₁とB、R₂とA、R₂とBが結合して環を形成してもよい。

A及びBは、各々独立に、X⁺間を連結する炭化水素構造を表す。但し、A又はBを介して連結されたX⁺間の少なくとも1つは、連結されたX⁺が同一共役中にある構造を示す。Aが複数個ある場合に、複数個のAは、同一であっても異なってもよい。

lは、0又は1を表す。但し、Xが硫黄原子の場合にX⁺に結合しているR₁を括るlは1を表し、Xが沃素原子の場合にX⁺に結合しているR₁を括るlは0を表す。

mは、0～10の整数を表す。

nは、1～6の整数を表す。但し、mが0の場合に、nは、2以上の整数を表す。

【0010】

R_a—R_b—COO⁻ (a)

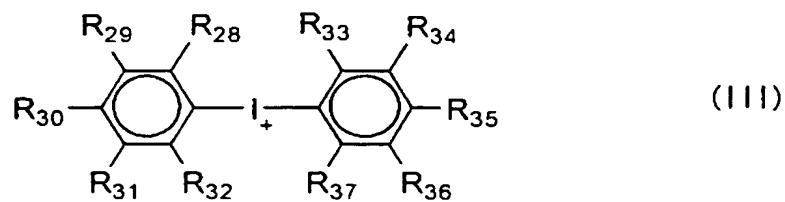
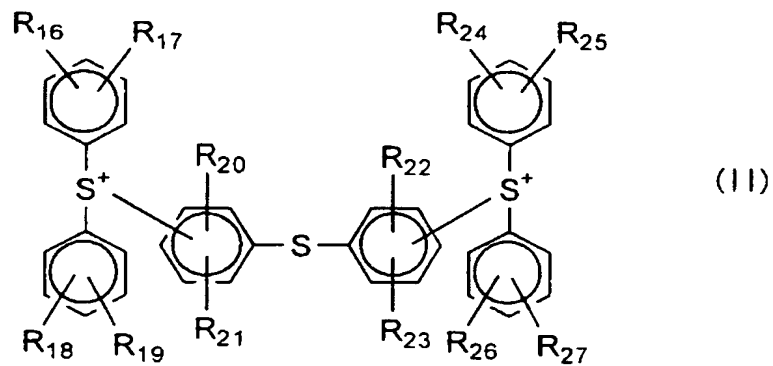
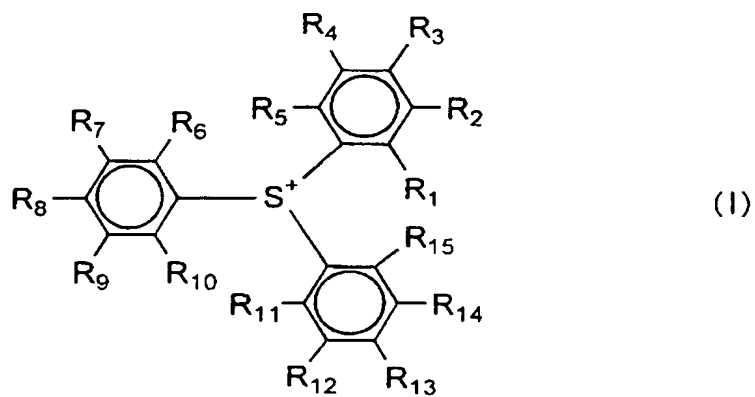
一般式 (a) において、

R a は水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ～ 16 のアリール基、置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、 $-COO^-$ あるいは $-SO_3^-$ を表す。

R b は、単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、または $-S(=O)_2-$ を表す。

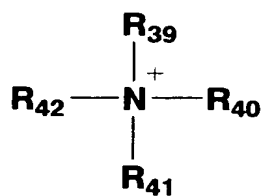
【0011】

【化 14】



【0012】

【化15】



(IV)

【0013】

上記一般式 (I) ~ (IV) において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子又は $-\text{S}-\text{R}_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{27}$ 、 $\text{R}_{28} \sim \text{R}_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

$\text{R}_{39} \sim \text{R}_{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

【0014】

(2) (A) 上記一般式 (1) で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B) アルカリ可溶性樹脂、

(C) 酸の作用により (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤、及び、

(D) 一般式 (b) と、上記一般式 (I) ~ (IV) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも1つ

を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【0015】

 $\text{R}_a - \text{O}^-$

(b)

一般式 (b) において、

R a は水素原子、置換または無置換の炭素数 6 ～ 16 のアリール基、置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、 $-COO^-$ あるいは $-SO_3^-$ を表す。

【0016】

(3) (D) 成分が、上記一般式 (a) と、上記一般式 (I) 又は (II) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも 1 つであることを特徴とする前記 (1) に記載のネガ型レジスト組成物。

【0017】

(4) 更に、(E) 含窒素有機塩基性化合物を含有することを特徴とする前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0018】

(5) (A) 上記一般式 (1) で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び

(D) 上記一般式 (a) と、上記一般式 (I) ～ (IV) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも 1 つ、及び、

(F) 酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0019】

(6) (A) 上記一般式 (1) で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(D) 上記一般式 (b) と、上記一般式 (I) ～ (IV) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも 1 つ、及び、

(F) 酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0020】

(7) (D) 成分が、上記一般式 (a) と、上記一般式 (I) 又は (II) で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる、少なくとも 1 つであることを特徴とする前記 (5) に記載のポジ型レジスト組成物。

(8) 更に、(E) 含窒素有機塩基性化合物を含有することを特徴とする前記(5)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(9) 活性光線又は放射線が、電子線、X線、EUV光から選ばれることを特徴とする、前記(1)～(8)のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のレジスト組成物は、前記一般式(1)で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする。

本発明のレジスト組成物は、ネガ型及びポジ型のいずれであってもよい。

本発明のネガ型レジスト組成物は、前記一般式(1)で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性樹脂及び酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤、及び、前記一般式(a)又は(b)のいずれか一方と前記一般式(I)～(IV)で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも1つ、を含有する。

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記一般式(1)で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂、並びに、前記一般式(a)又は(b)のいずれか一方と前記一般式(I)～(IV)で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも1つ、を含有する。

【0022】

[1] (A) 一般式(1)で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のレジスト組成物は、一般式(1)で表される部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤(A)」ともいう)を含有する。

【0023】

一般式 (1) 中、X は、硫黄原子又は沃素原子を表す。複数個の X は、同一であっても異なってもよい。R₁ 及び R₂ は、各々独立に、アルキル基又はアリアル基を表す。R₁ が複数個ある場合に、複数個の R₁ は、同一であっても異なってもよい。R₂ が複数個ある場合に、複数個の R₂ は、同一であっても異なってもよい。また、R₁ と R₂、R₁ と A、R₁ と B、R₂ と A、R₂ と B が結合して環を形成してもよい。A 及び B は、各々独立に、X+間を連結する炭化水素構造を表す。但し、A 又は B を介して連結された X+間の少なくとも 1 つは、連結された X+が同一共役中にある構造を示す。A が複数個ある場合に、複数個の A は、同一であっても異なってもよい。l は、0 又は 1 を表す。但し、X が硫黄原子の場合に X+に結合している R₁ を括る l は 1 を表し、X が沃素原子の場合に X+に結合している R₁ を括る l は 0 を表す。m は、0 ~ 10 の整数を表す。n は、1 ~ 6 の整数を表す。但し、m が 0 の場合に、n は、2 以上の整数を表す。

【0 0 2 4】

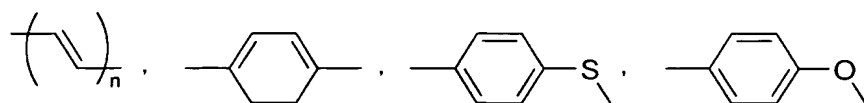
R₁ 及び R₂ のアルキル基は、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基が好ましく、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基及び環状アルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

R₁ 及び R₂ のアリアル基は、炭素数 6 ~ 16 個のアリアル基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピレニル基等を挙げることができる。

A 及び B の X+間を連結する炭化水素構造は、炭素数 4 ~ 16 個の、単結合と、二重結合又は三重結合とから成る共役結合を有する炭化水素構造が好ましく、酸素原子、硫黄原子を有していてもよい。このような炭化水素構造の好ましい具体例としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、チオフェン環、フラン環及び下記の共役結合を有する炭化水素構造を挙げることができる。

【0 0 2 5】

【化 16】



【0026】

R_1 及び R_2 のアルキル基、アリール基、A及びBの炭化水素構造は、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。 R_1 及び R_2 のアルキル基、アリール基、A及びBの炭化水素構造が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数1～5個の直鎖状、分岐状アルキル基、炭素数3～8個の環状アルキル基、炭素数1～3個の直鎖状、分岐状フッ素置換アルキル基、水酸基、チオール基、炭素数1～5個のアルキルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、フェニル基、ナフチル基、フェニルチオ基、フェノキシ基等を挙げることができる。

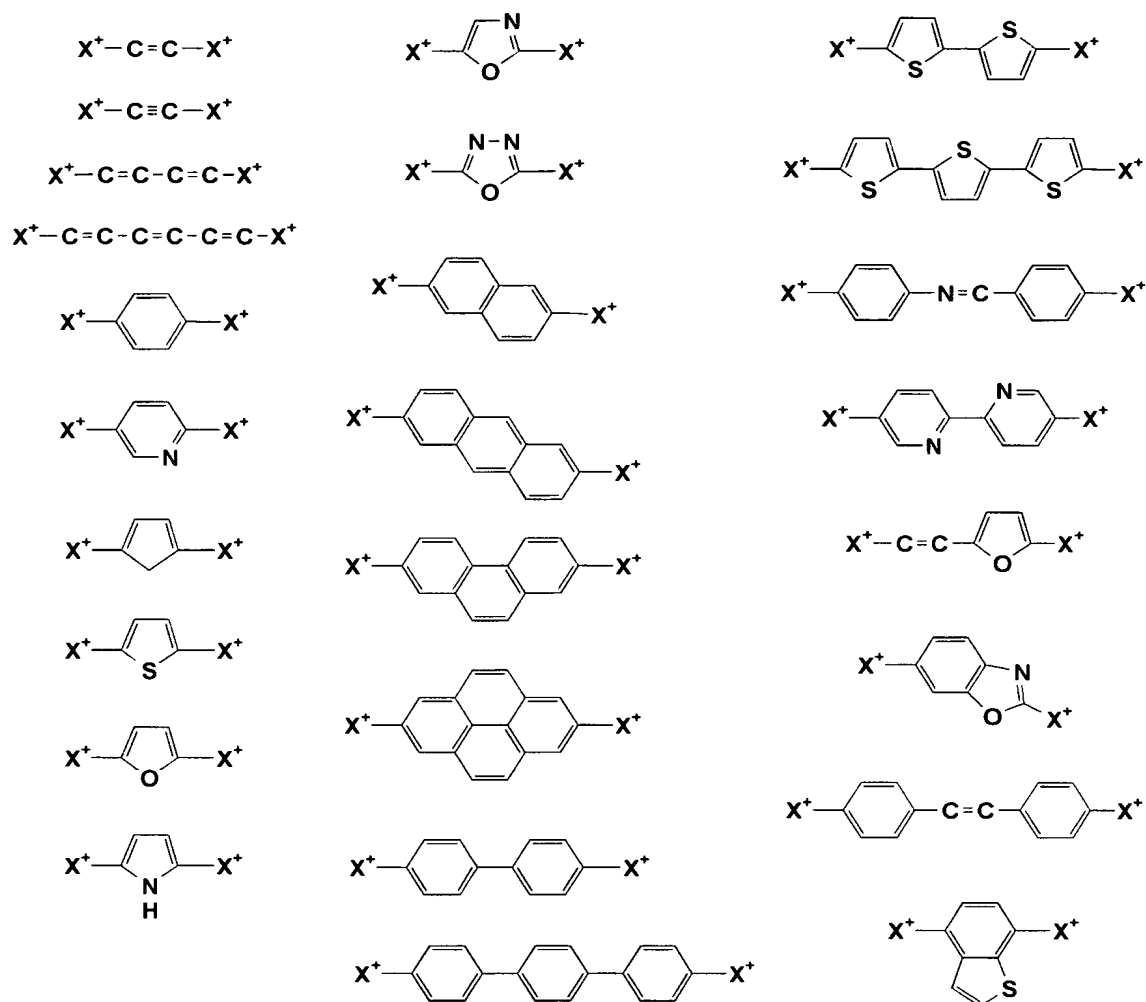
【0027】

酸発生剤(A)に於いて、A又はBを介して連結された X^+ 間の少なくとも1つは、連結された X^+ が同一共役中にある構造を示す。

連結された X^+ が同一共役中にある構造としては、例えば、次のような構造を挙げることができる。

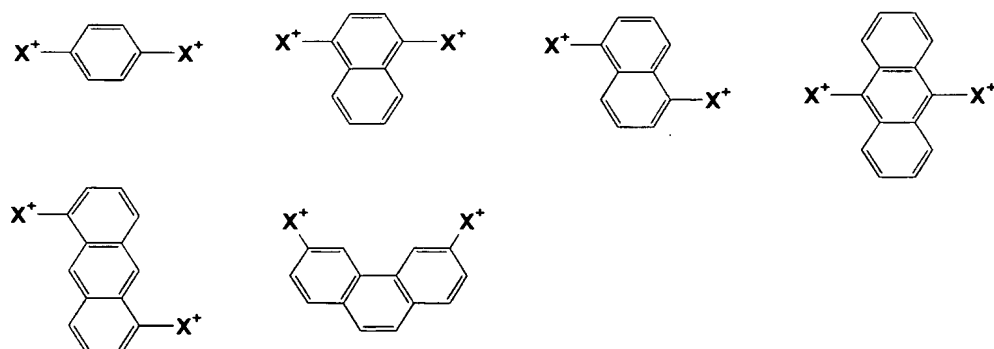
【0028】

【化 17】



【0029】

【化 18】



【0030】

一般式(1)で表される部分構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物は、該部分構造とともに対イオンを有する。

対イオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸アニオン等を挙げることができる。

【0031】

脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンに於ける脂肪族基としては、好ましくは炭素数1～30個の脂肪族基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンに於ける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～30個の芳香族基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0032】

上記脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸アニオンは、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。

脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸アニオンが有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸アニオンは、置換基としてフッ素原子を有することが好ましい。

【0033】

酸発生剤(A)は、 R_1 、 R_2 がアリール基で、A、Bが芳香族環であることが

好ましく、 R_1 、 R_2 がフェニル基で、 B がベンゼン環であり、且つ $n = 2$ で、 $m = 0$ であることがより好ましい。

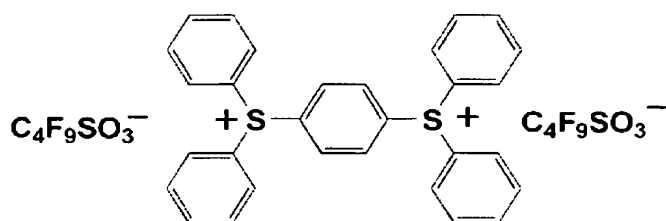
【0034】

以下、一般式(1)で表される部分構造を有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

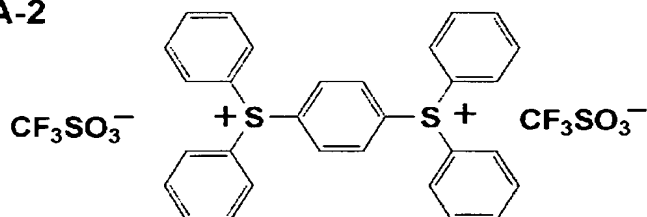
【0035】

【化19】

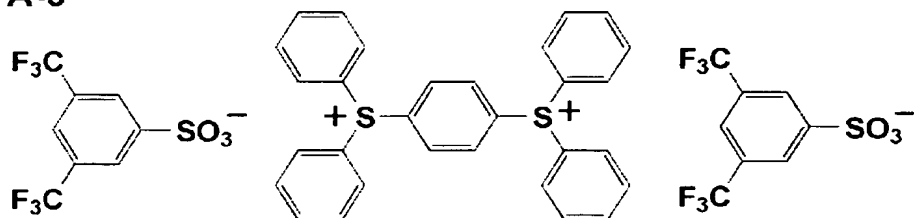
A-1



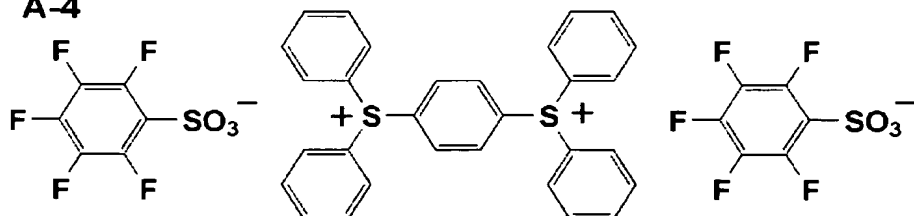
A-2



A-3



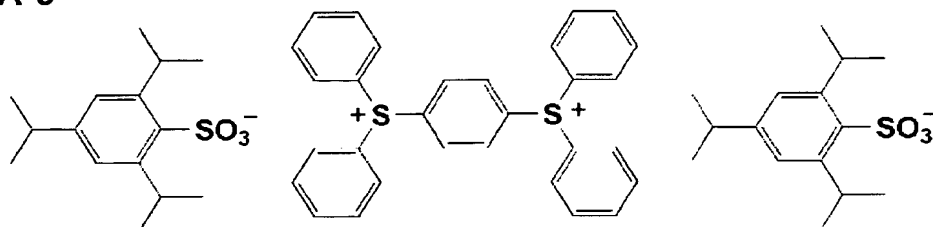
A-4



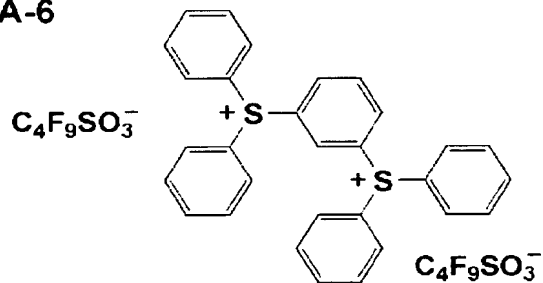
【0036】

【化 20】

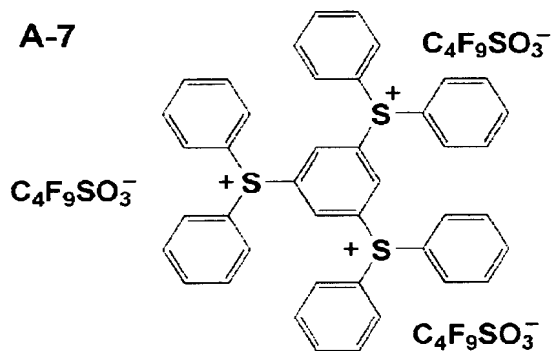
A-5



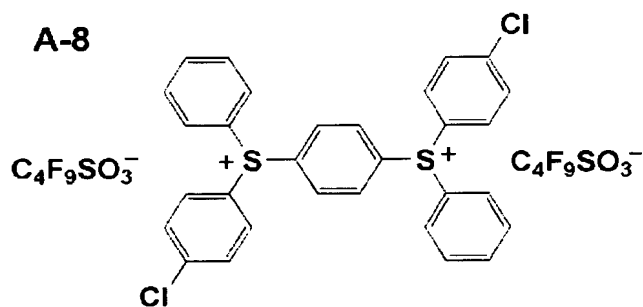
A-6



A-7



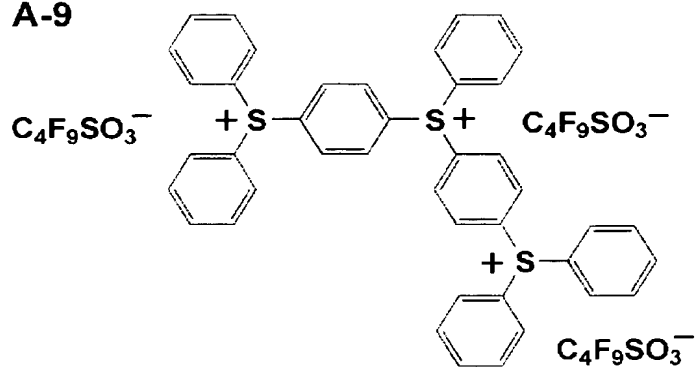
A-8



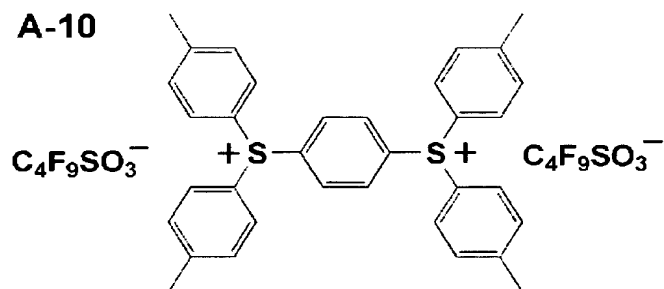
【0037】

【化 2 1】

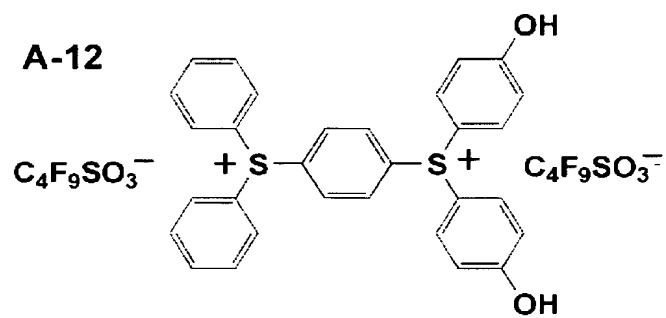
A-9



A-10



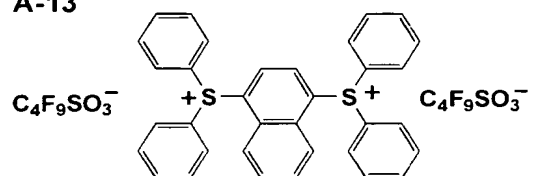
A-12



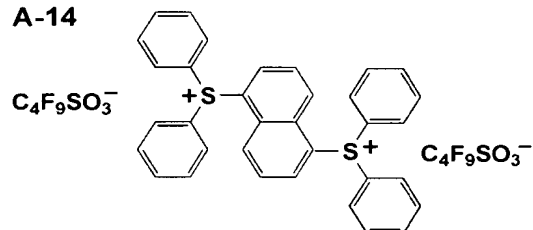
【 0 0 3 8 】

【化 2 2】

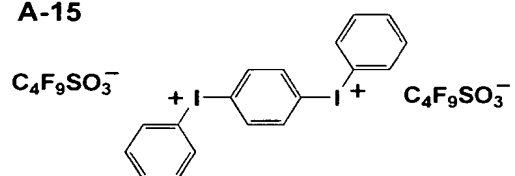
A-13



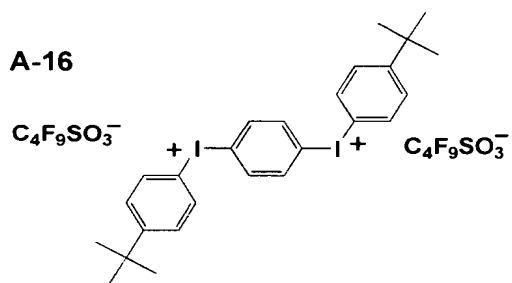
A-14



A-15

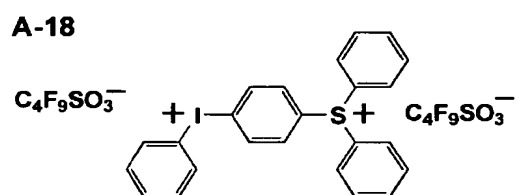
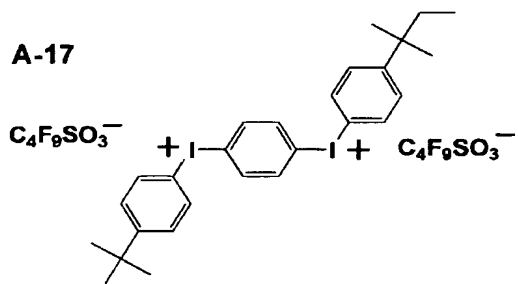


A-16



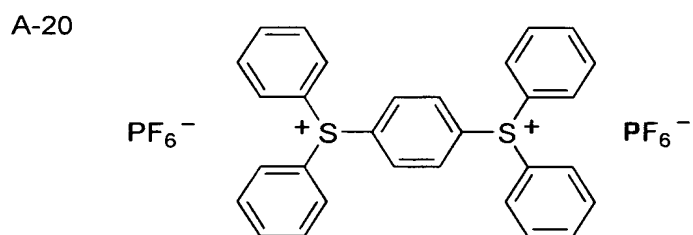
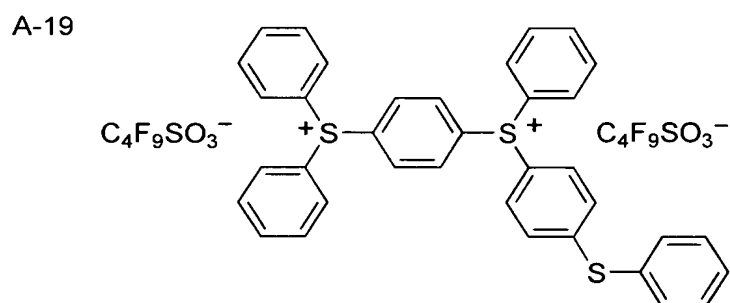
【 0 0 3 9 】

【化 2 3】



【 0 0 4 0 】

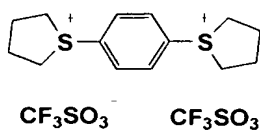
【化 2 4】



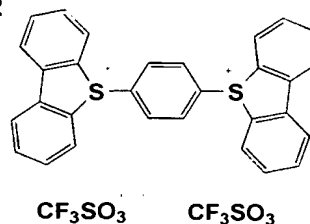
【 0 0 4 1 】

【化 25】

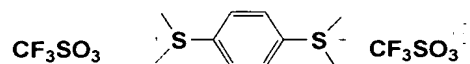
A-21



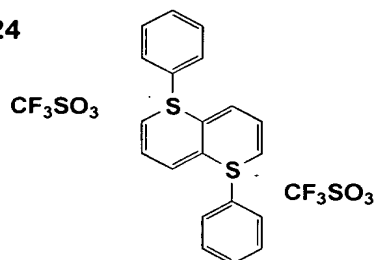
A-22



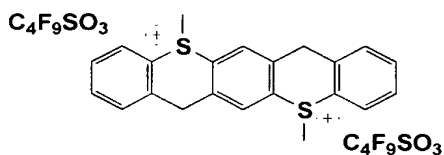
A-23



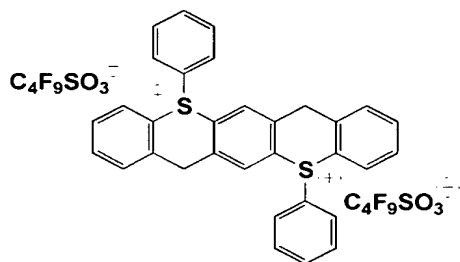
A-24



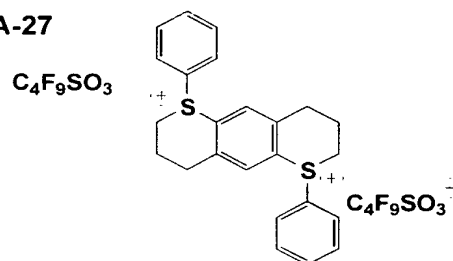
A-25



A-26



A-27



【0042】

酸発生剤（A）は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

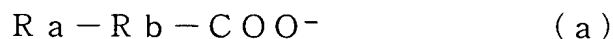
【0043】

酸発生剤（A）のレジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.2～15質量%、更に好ましくは0.3～15質量%である。酸発生剤（A）の含量は、0.3質量%以上とすることにより、感度の低下及び解像力の低下を防ぐことができる。一方、15質量%以下とすることにより、現像欠陥を低減することができる。

【0044】

[2] D成分:一般式(a)又は(b)と、一般式(I)~(IV)で表される組み合わせからなる化合物

本発明のレジスト組成物には、一般式(a)又は(b)と、上記一般式(I)~(IV)で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも1つを含有する。好ましくは、一般式(a)と、一般式(I)又は(II)で表される組み合わせからなる化合物から選ばれる少なくとも1つである。



【0045】

一般式(a)及び(b)において、

R^a は水素原子、置換または無置換の炭素数6~16のアリール基、置換または無置換の炭素数1~20の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、 $-COO^-$ あるいは $-SO_3^-$ を表す。

R^b は、単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、または $-S(=O)_2-$ を表す。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレン基、ピレニル基等が挙げられる。

アリール基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数1~5の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数1~3の直鎖または分岐鎖フッ素置換アルキル基、水酸基、チオール基、炭素数1~5のアルキルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 等が挙げられる。

炭素数1~15の直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

炭素数1~15の直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、水酸基、炭素数1~5のアルキルオキシ基、チオール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$

、ビニル基、アミド基、フェニル基、（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数1～5の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数1～3の直鎖または分岐鎖フッ素置換アルキル基、水酸基、チオール基、炭素数1～5のアルキルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ ）置換フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

環状アルキル基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、水酸基、チオール基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。

【0046】

上記一般式（I）～（IV）において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子又は $-\text{S}-R_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

$R_{39} \sim R_{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

【0047】

一般式（I）～（IV）において、 $R_1 \sim R_{38}$ 及び $R_{39} \sim R_{42}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数1～20個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙

げられる。

環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0048】

R₁～R₃₇のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R₃₈及びR₃₉～R₄₂のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0049】

尚、特にR₃₉～R₄₂の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、 $-C(=O)-$ 、およびそれらの複合体を介してもよく、アリール基、環状アルキル基、ハロゲン原子等が置換してもよい。また、特にR₃₉～R₄₂のアリール基は直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子等が置換してもよい。

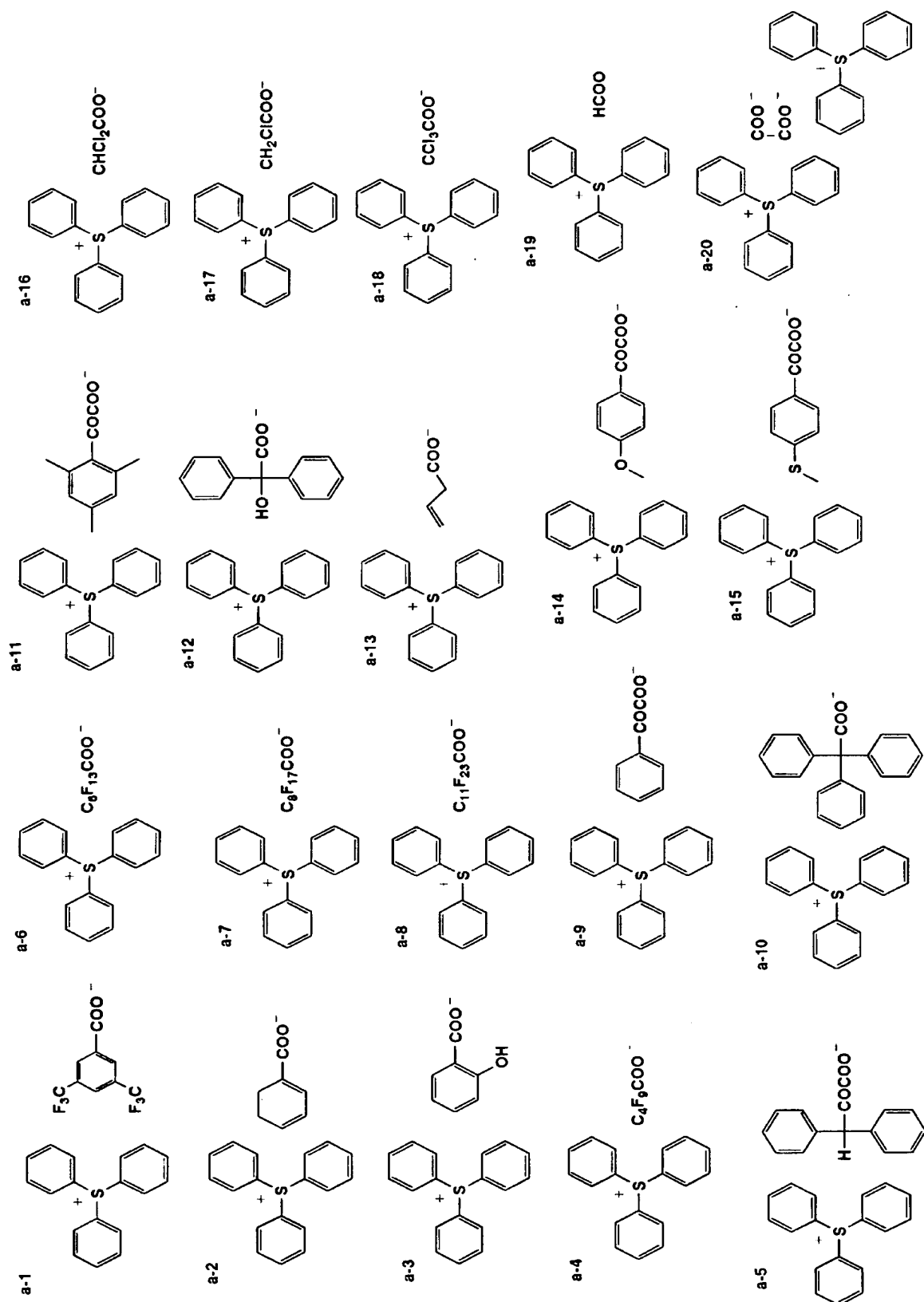
【0050】

また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇、R₂₈～R₃₇のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

本発明で用いることができる（D）成分の化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

【化 26】



【 0 0 5 2 】

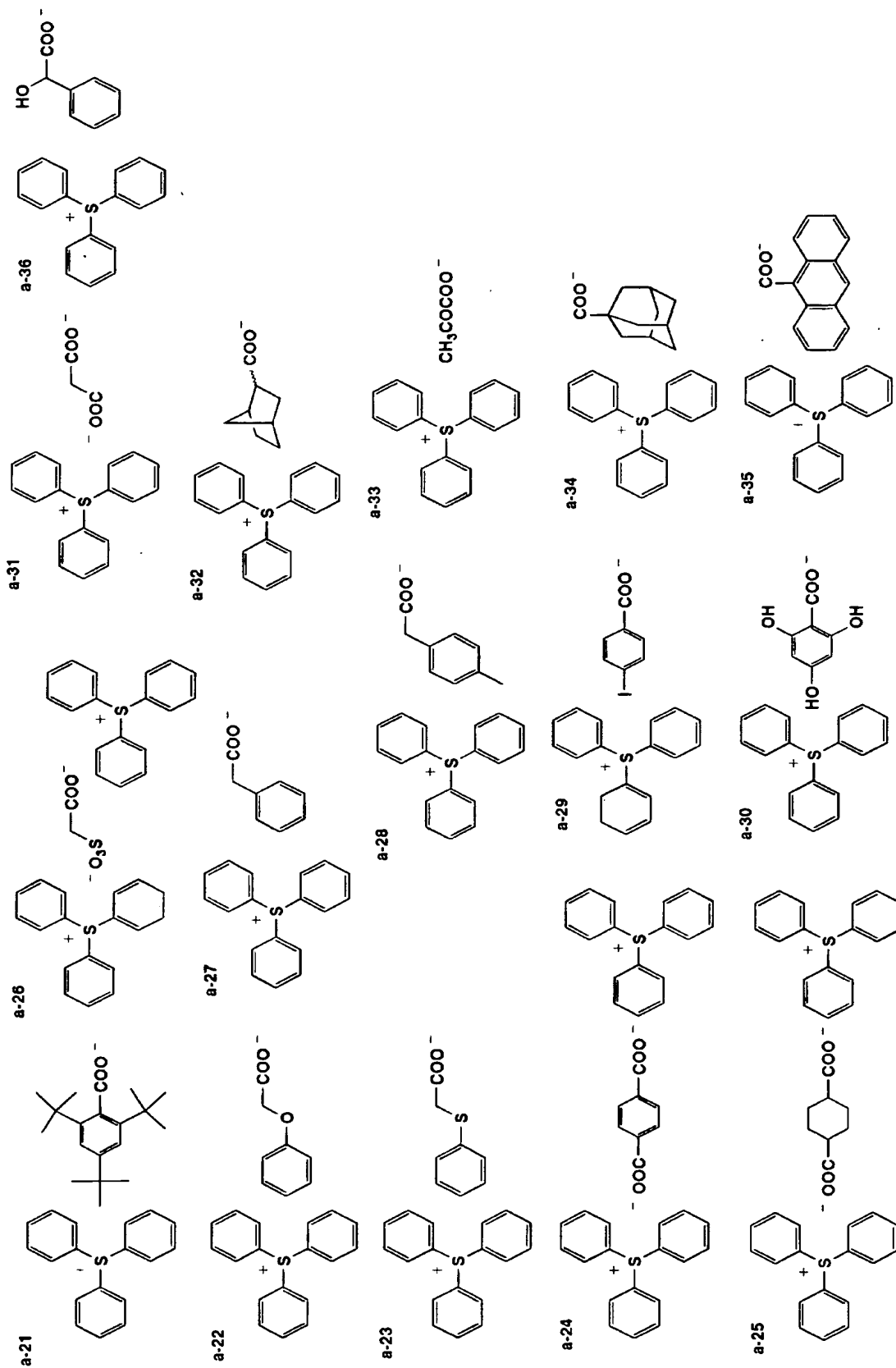
【 化 2 7 】

-

-

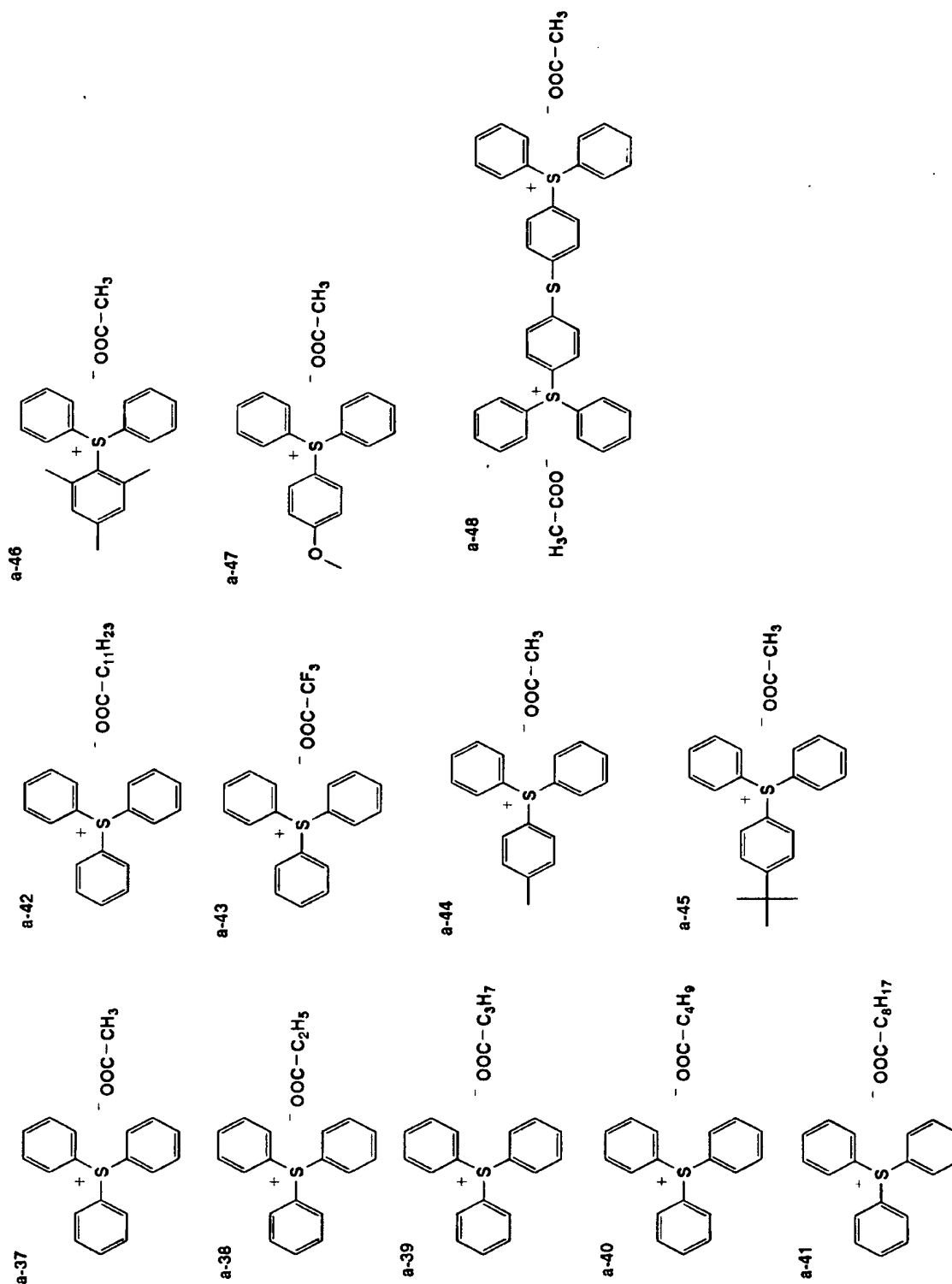
-

-



【0053】

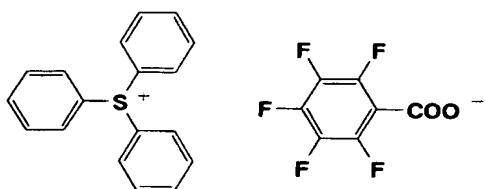
【化28】



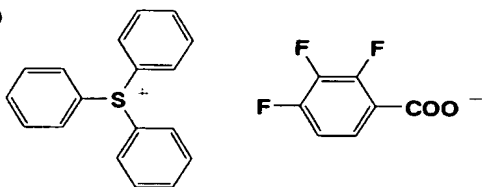
【0054】

【化 2 9】

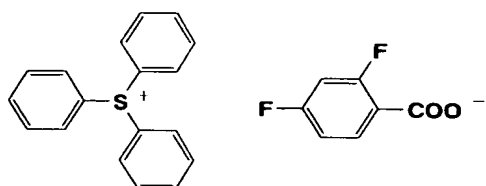
a-49



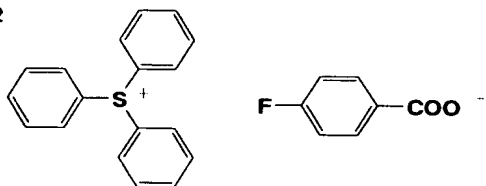
a-50



a-51

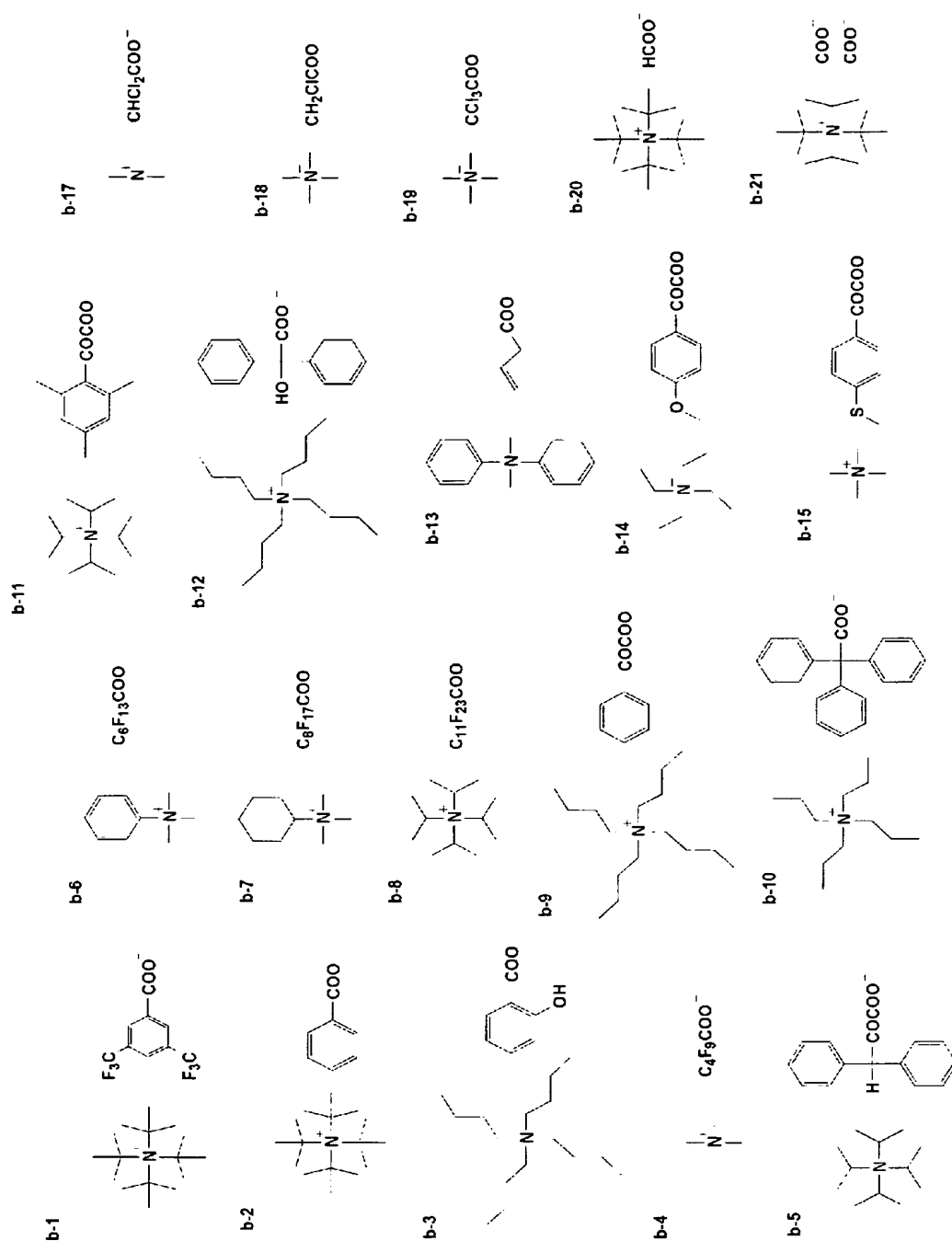


a-52



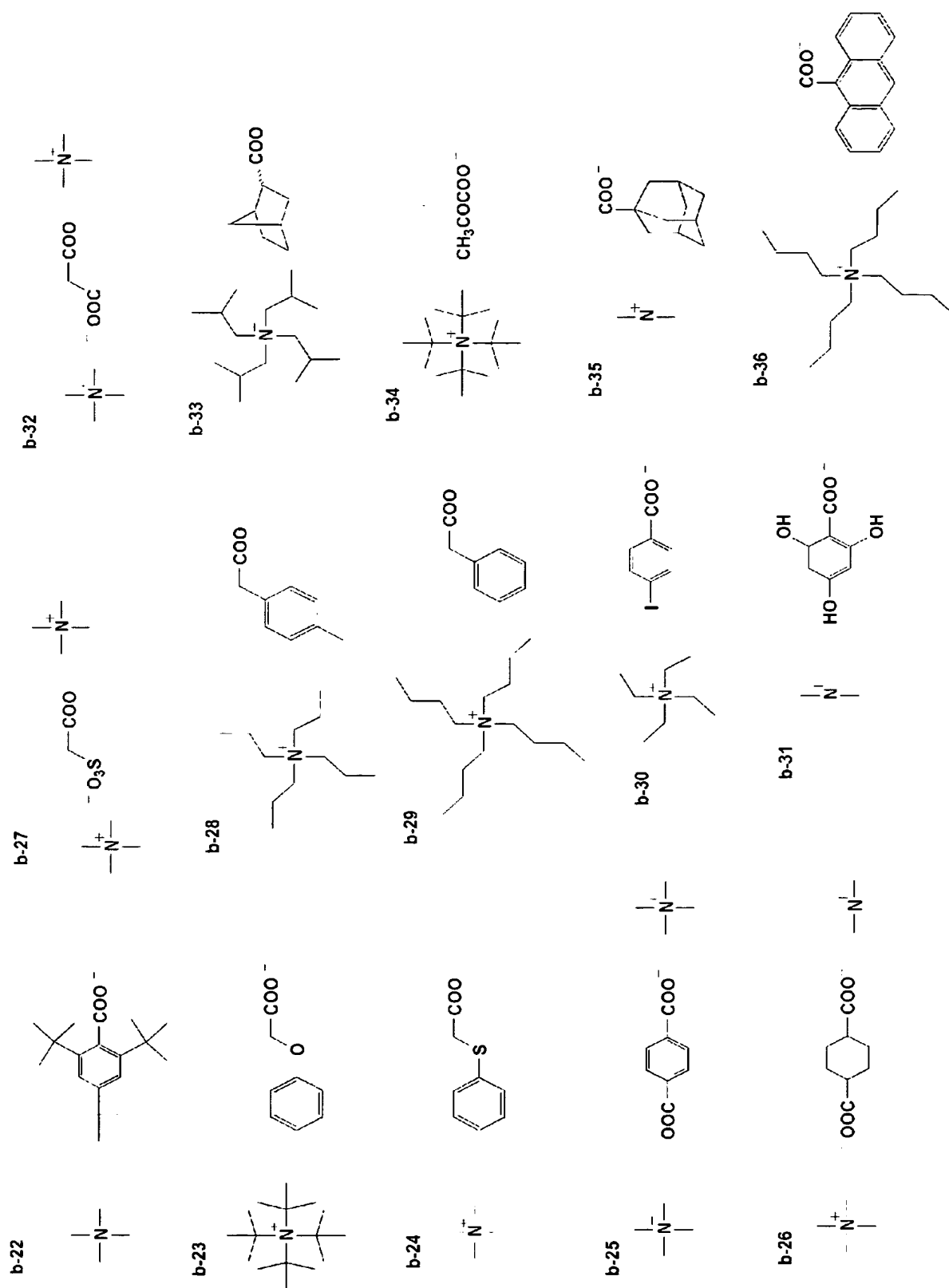
【 0 0 5 5 】

【化 30】



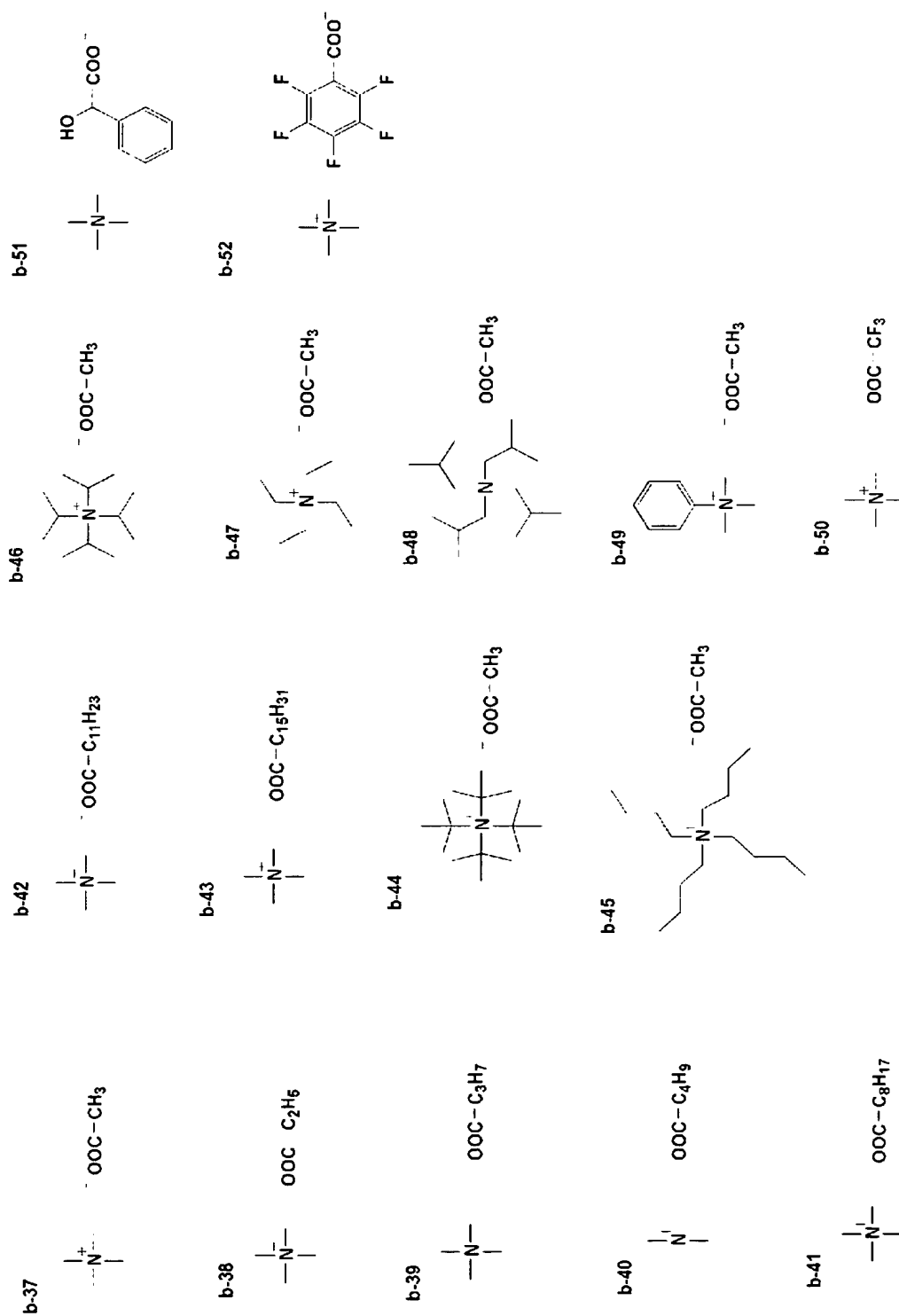
【0056】

【化 3 1】



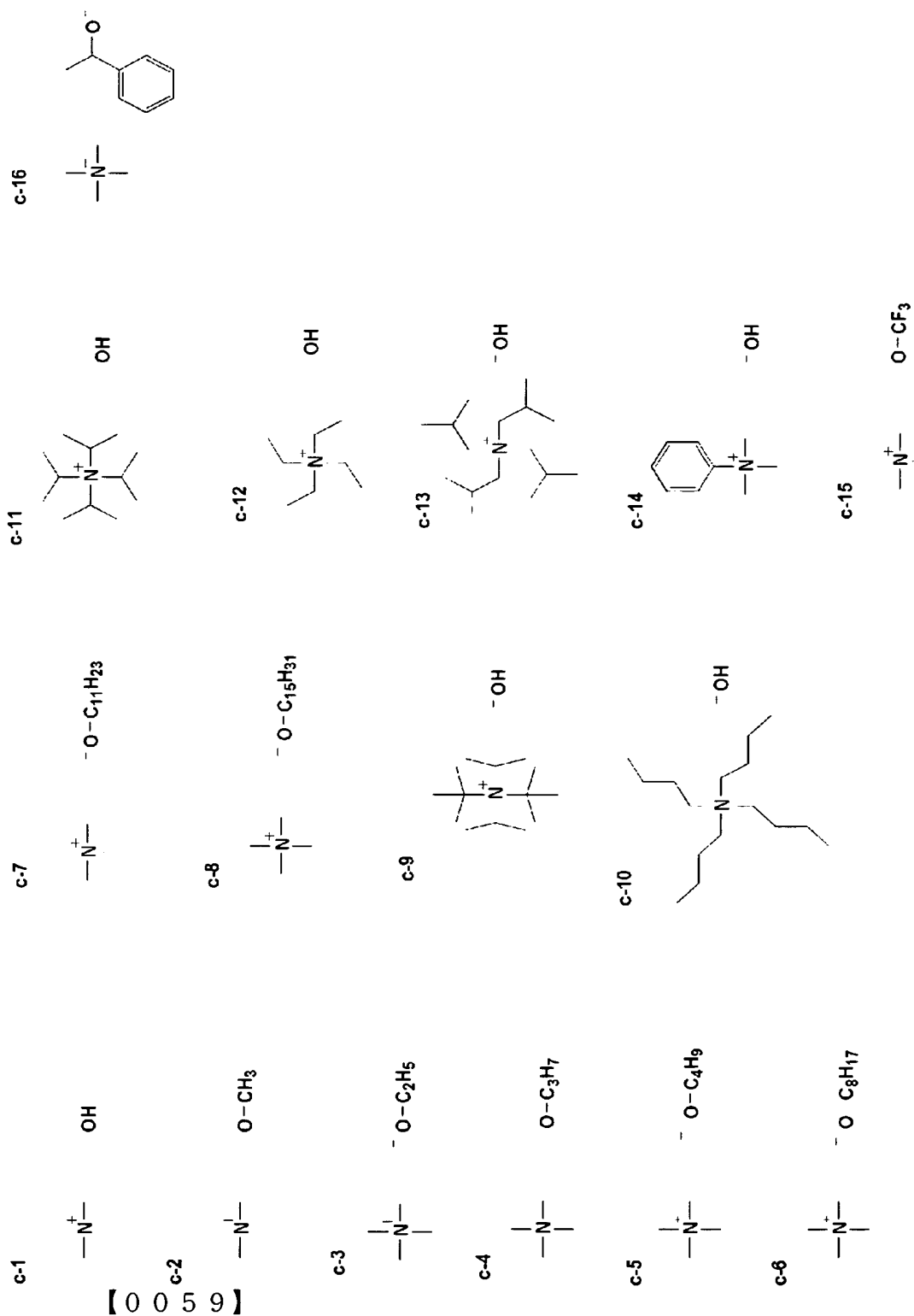
【0057】

【化 3 2】

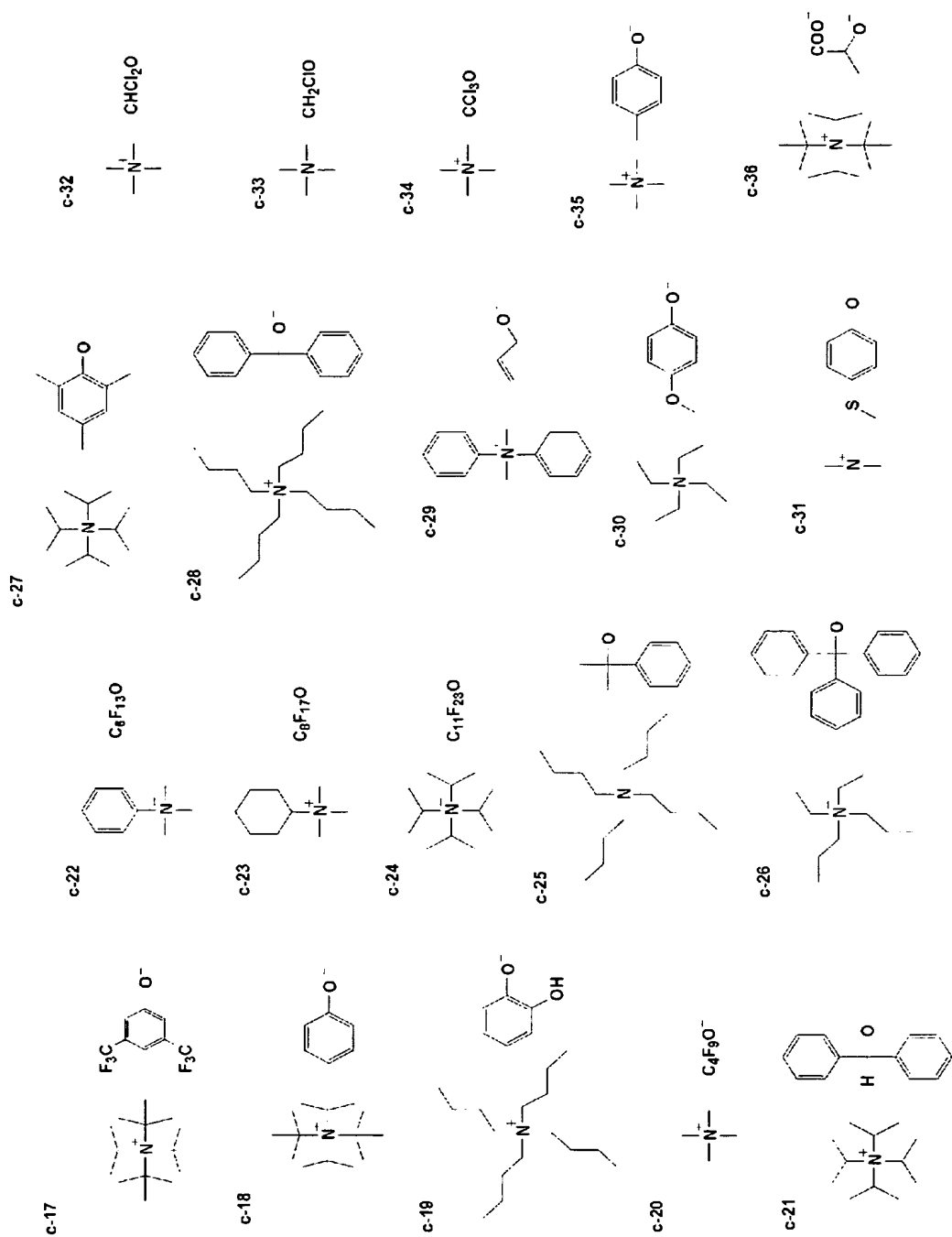


【 0 0 5 8 】

【化 3 3】

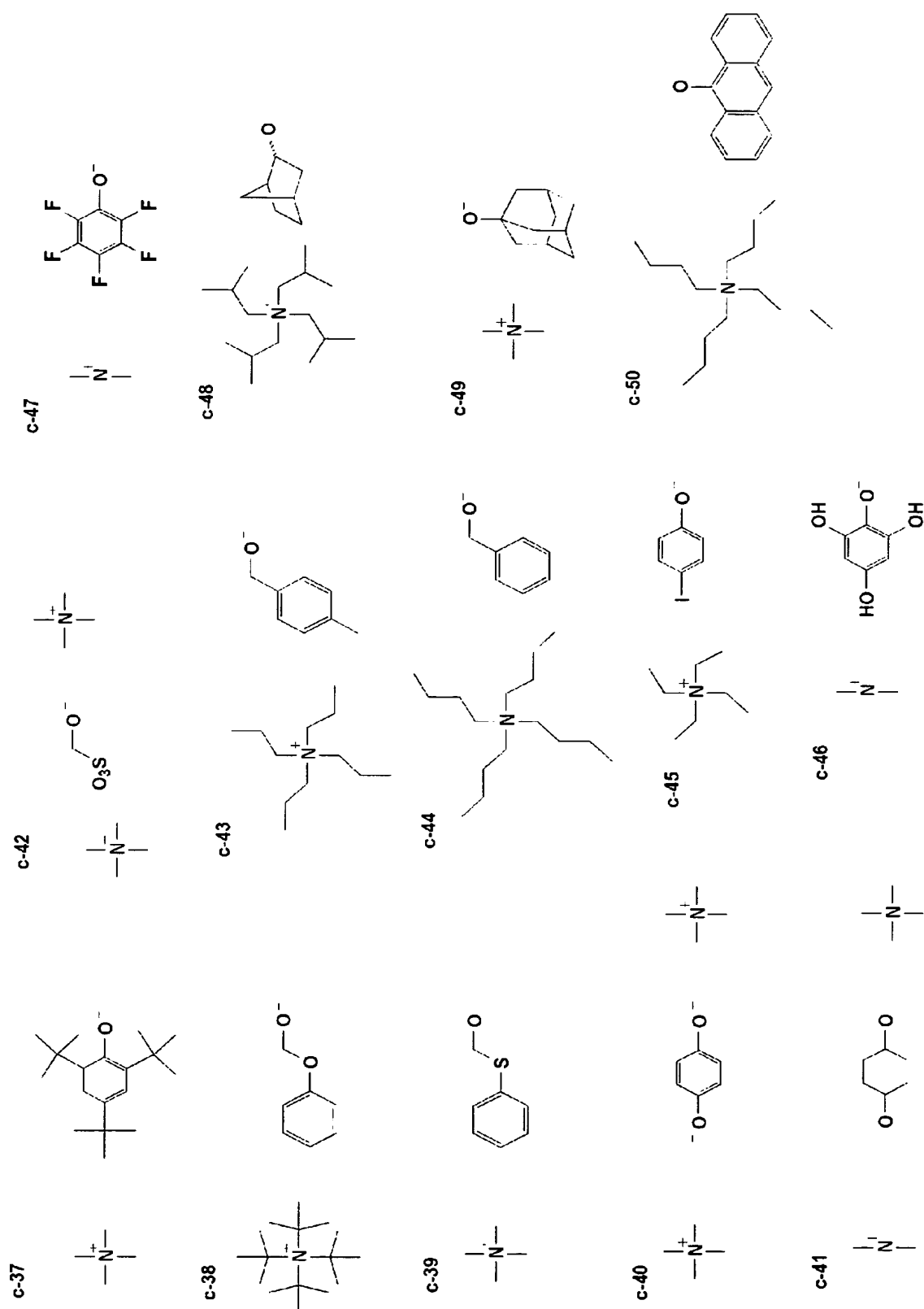


【化 34】



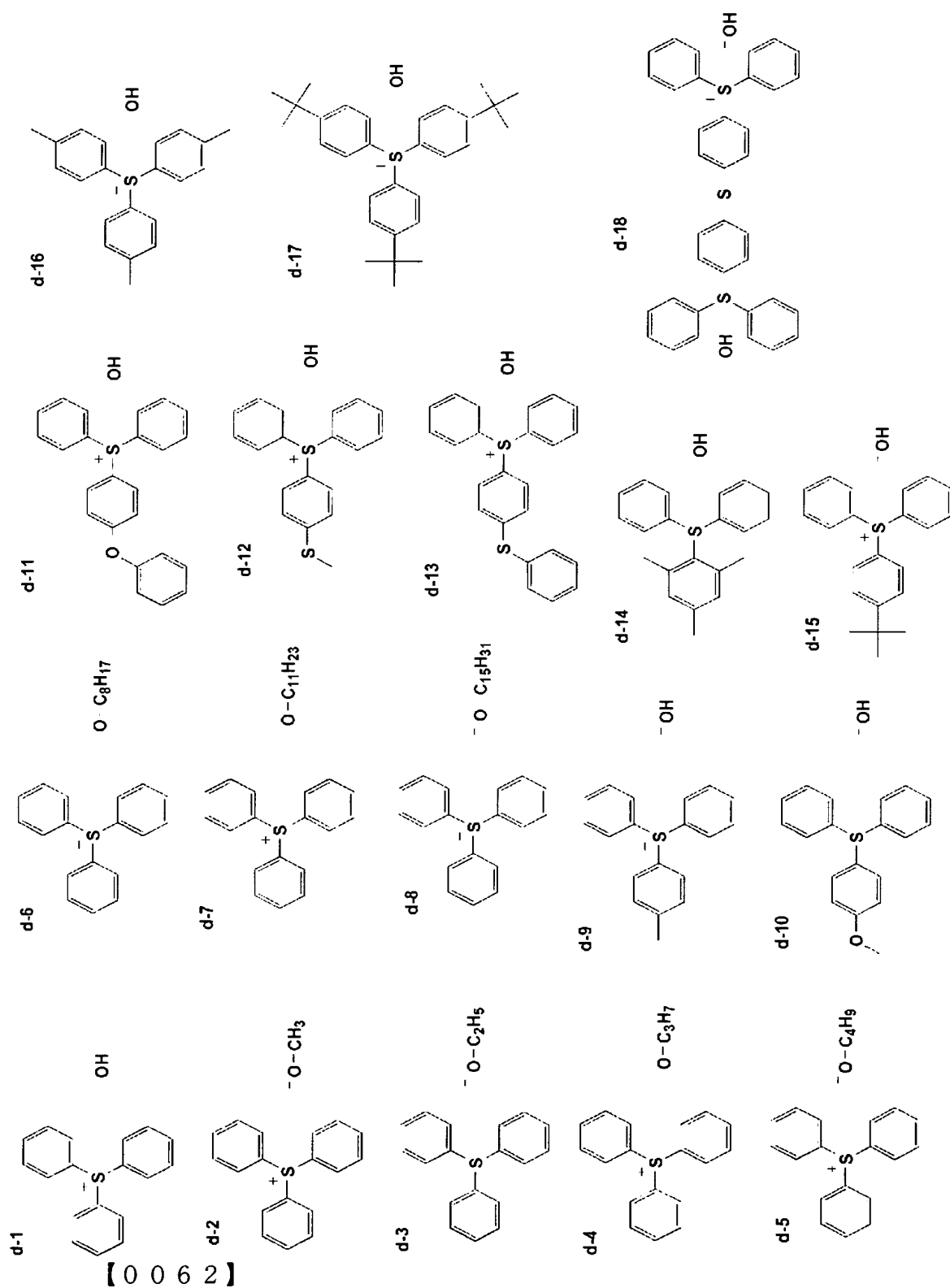
【0060】

【化 35】

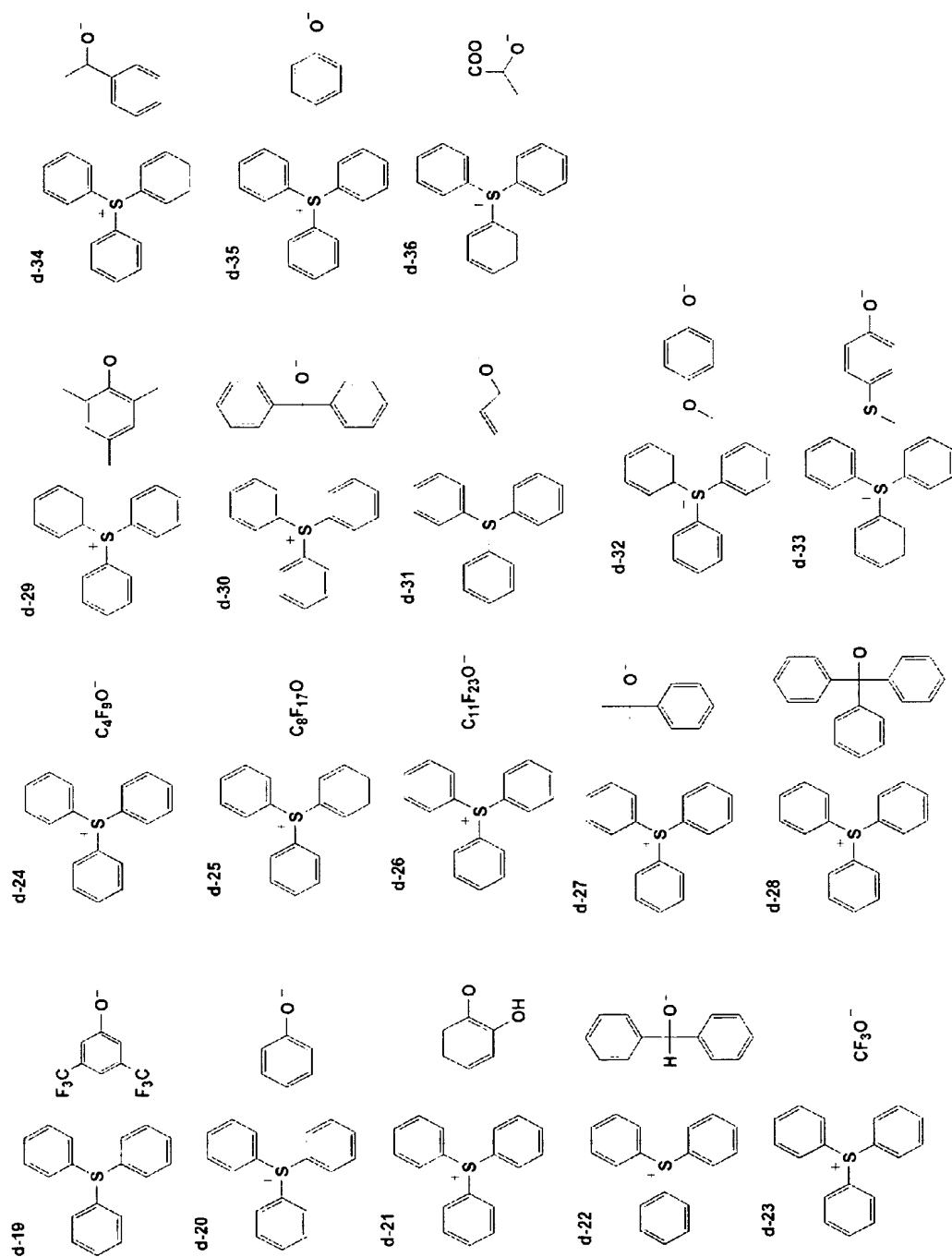


【0061】

【化 3 6】

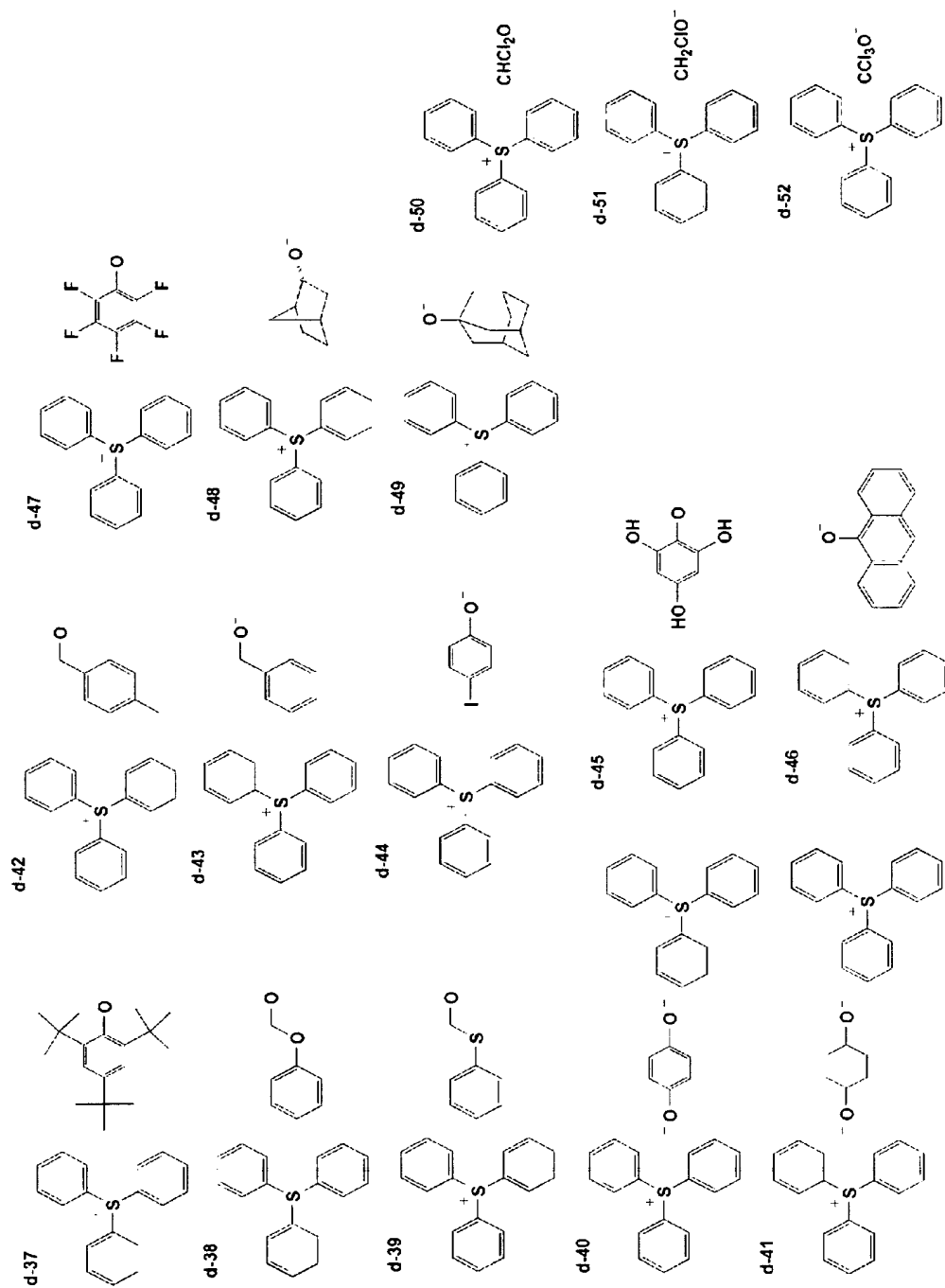


【化 37】



【0063】

【化 38】



【0064】

本発明において（D）成分の添加量は、全レジスト組成物固形分中、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.02～10質量%、更に好ましくは0.03～5質量%である。

【0065】

[3] (G) 酸発生剤 (A) 及び (D) 以外の併用し得る酸発生剤

本発明においては、酸発生剤 (A) 及び (D) 以外に、活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物 (以下、「酸発生剤 (G)」ともいう) を更に併用してもよい。

酸発生剤 (A) 及び (D) と併用し得る酸発生剤 (G) との使用量は、モル比 (酸発生剤 (A) + (D) / 酸発生剤 (G)) で、通常 100/0 ~ 20/80、好ましくは 100/0 ~ 40/60、更に好ましくは 100/0 ~ 50/50 である。

そのような併用可能な酸発生剤 (G) としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0066】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0067】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第 3, 849, 137 号、独国特許第 3 914 407 号、特開昭 63-26653 号、特開昭 55-164824 号、特開昭 62-69263 号、特開昭 63-146038 号、特開昭 63-163452 号、特開昭 62-153853 号、特開昭 63-146029 号等に記載の化合物を用いることができる。

【0068】

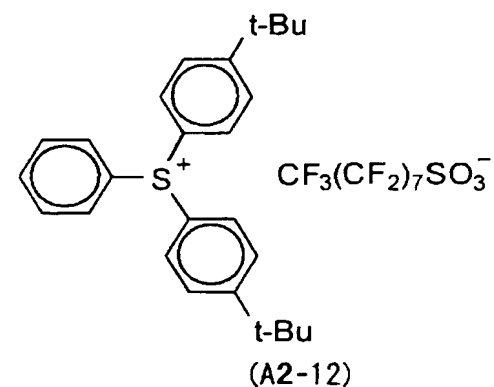
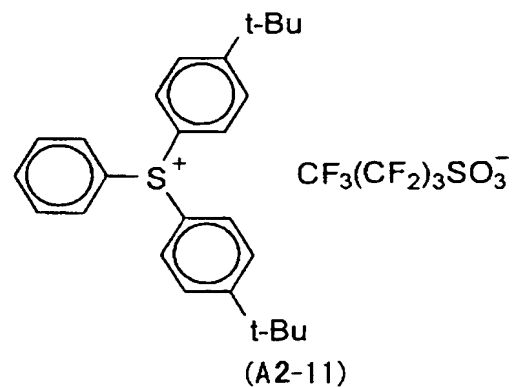
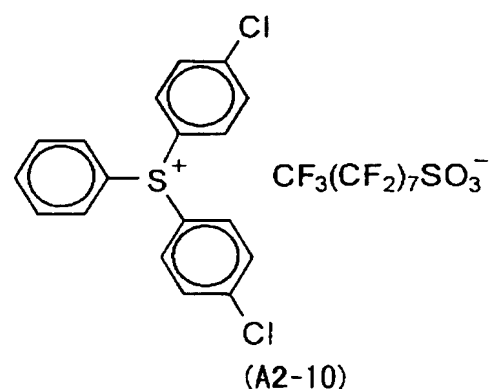
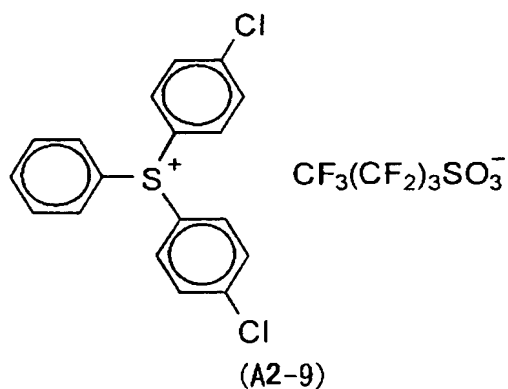
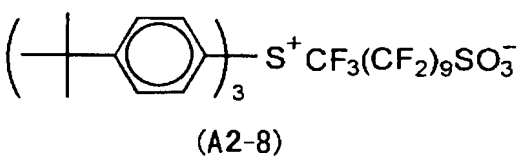
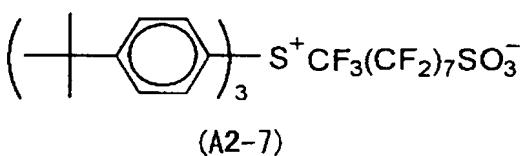
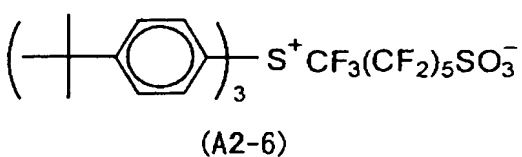
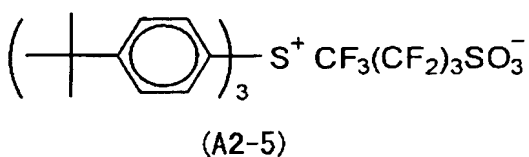
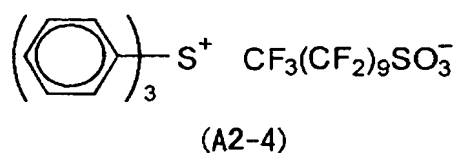
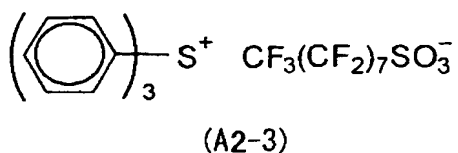
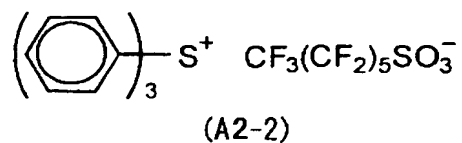
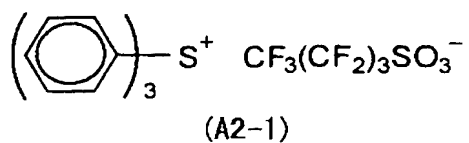
さらに米国特許第 3, 779, 778 号、欧州特許第 126, 712 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0069】

併用してもよい酸発生剤 (G) の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

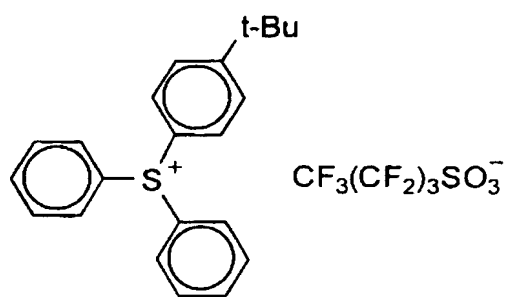
【 0 0 7 0 】

【化 3 9】

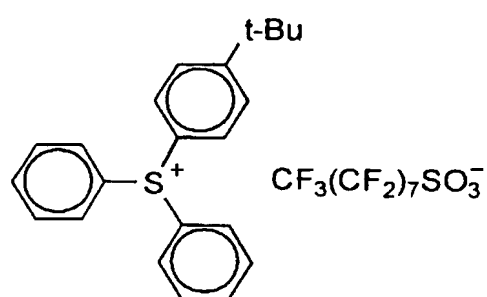


【 0 0 7 1 】

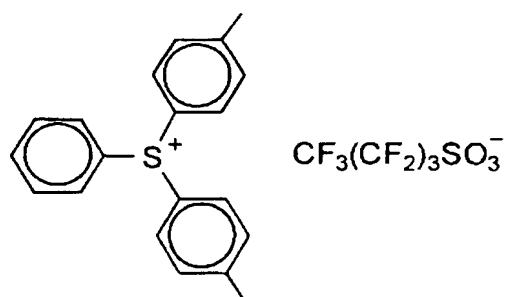
【化 40】



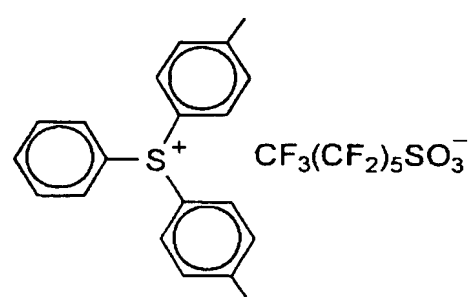
(A2-13)



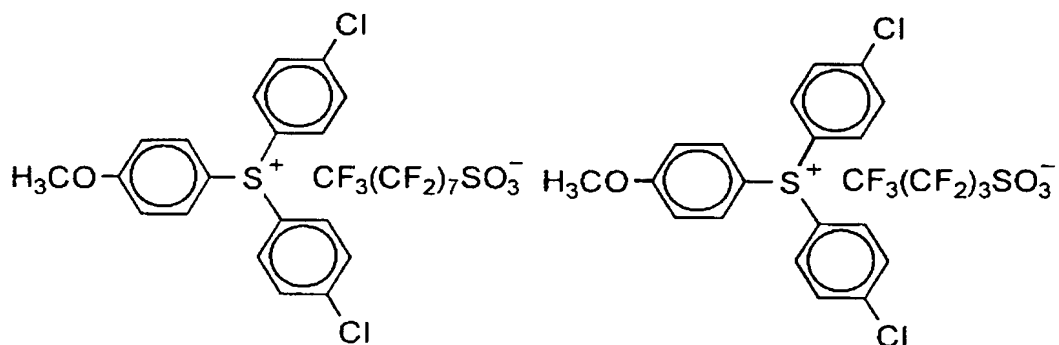
(A2-14)



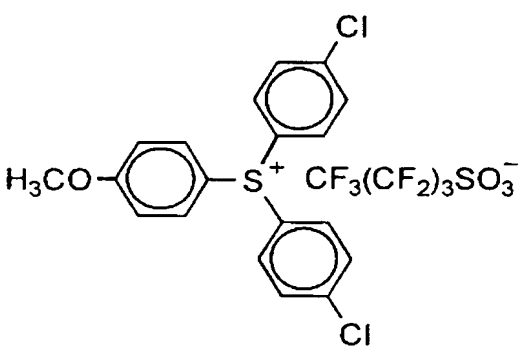
(A2-15)



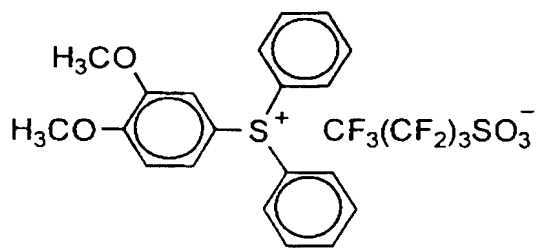
(A2-16)



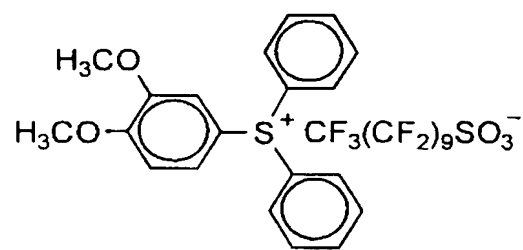
(A2-17)



(A2-18)



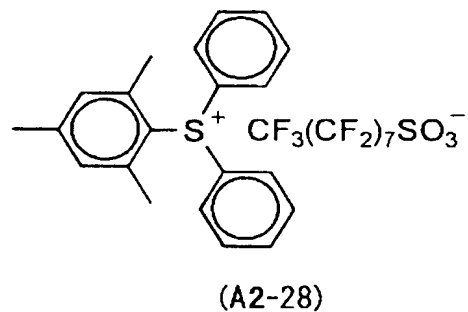
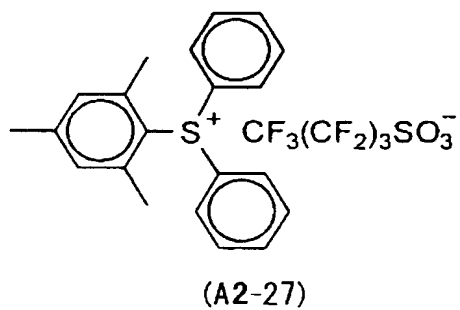
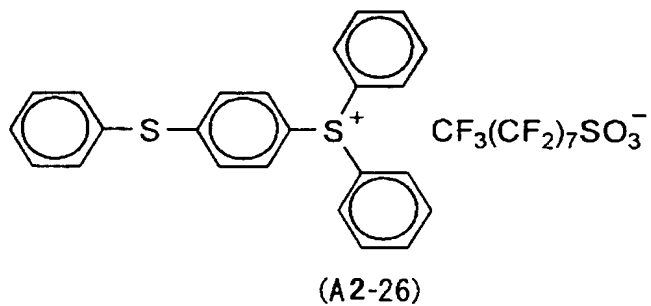
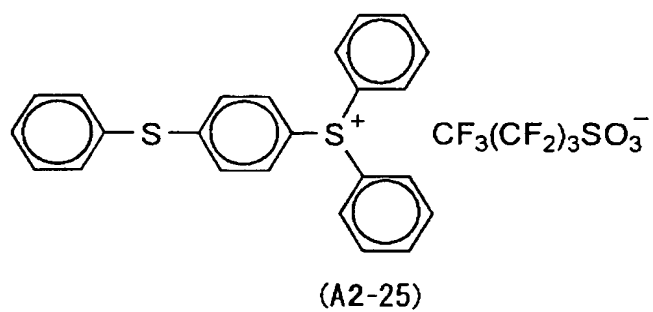
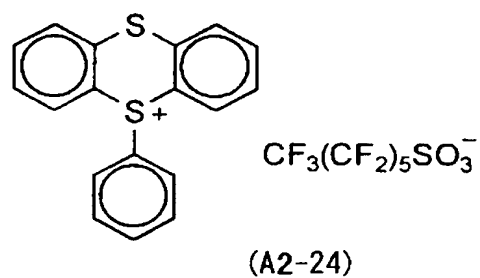
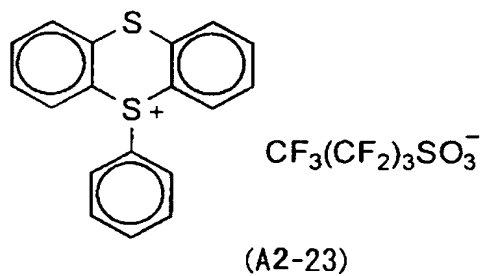
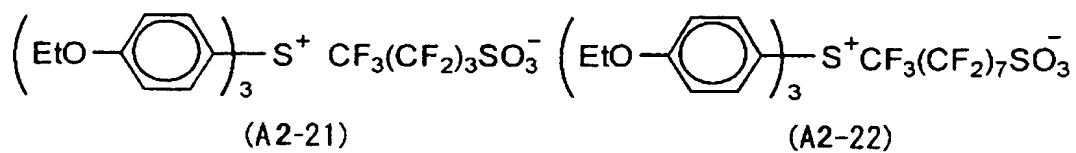
(A2-19)



(A2-20)

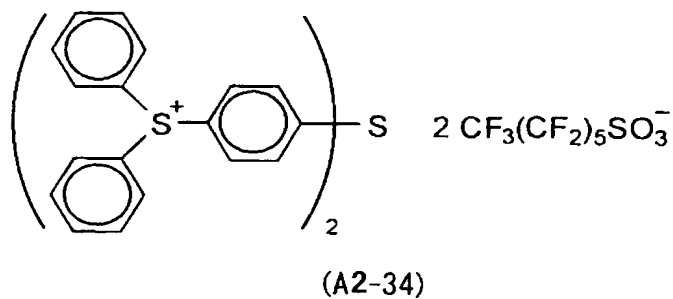
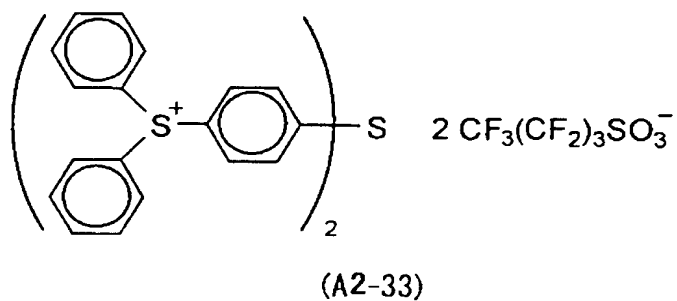
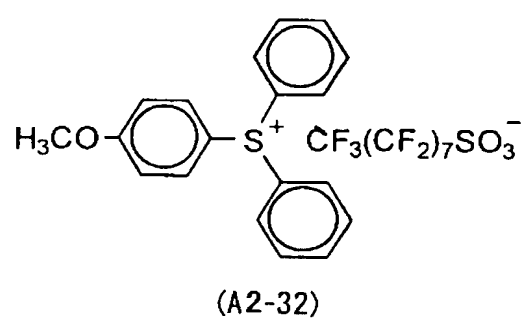
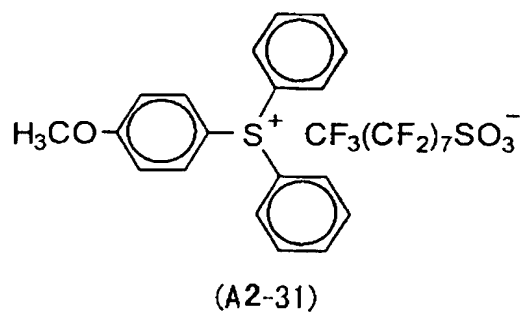
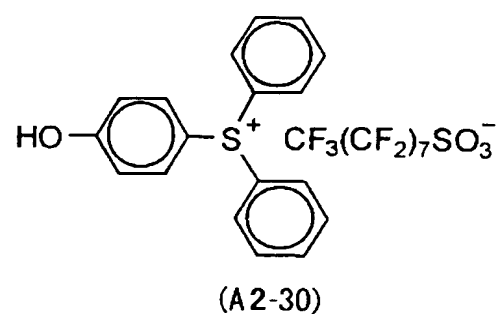
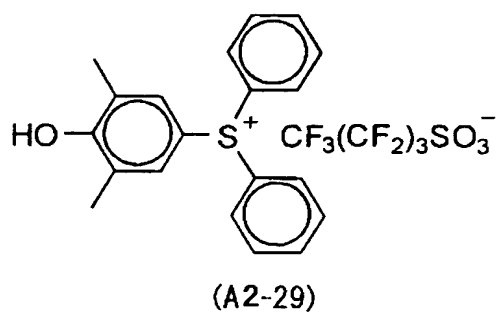
【0072】

【化 4 1】



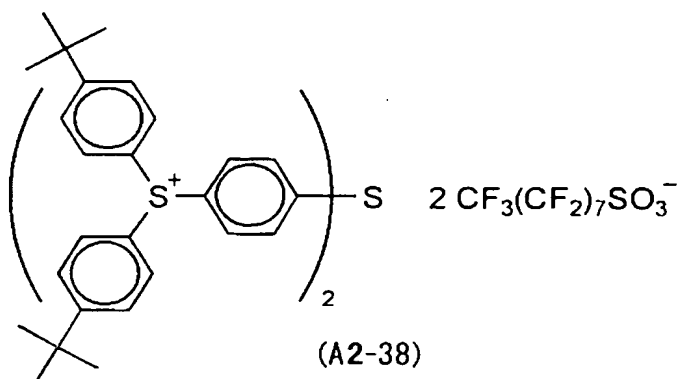
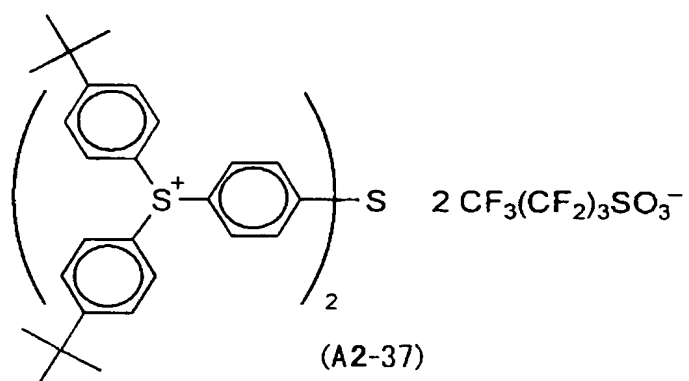
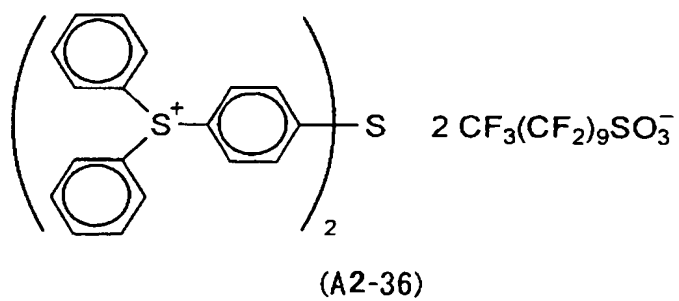
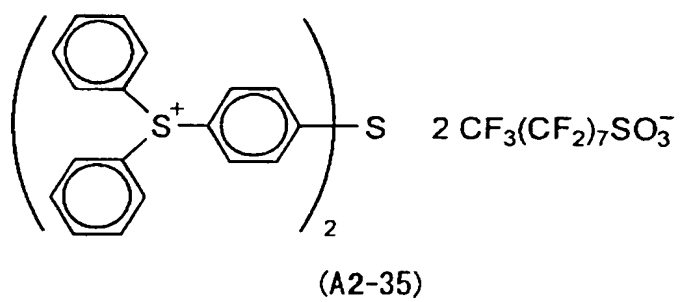
【0073】

【化 4 2】



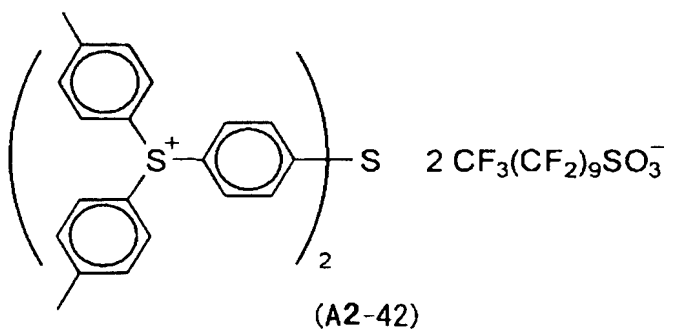
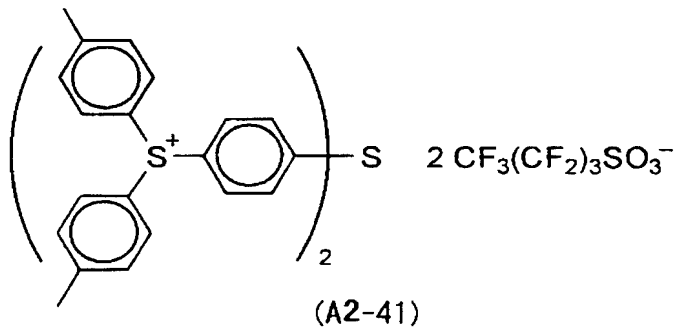
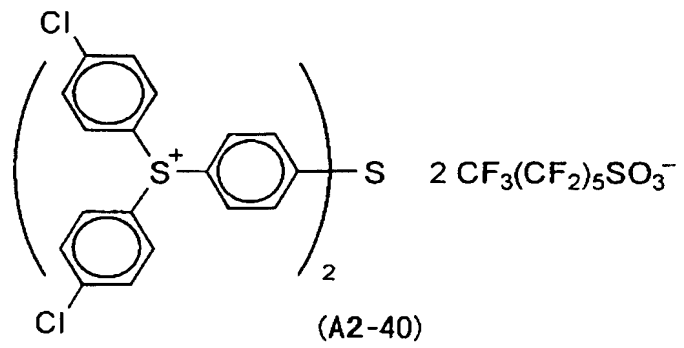
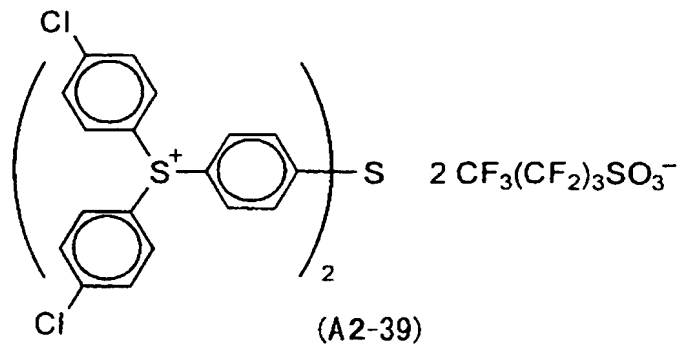
【0074】

【化 4 3】



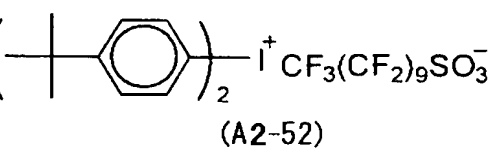
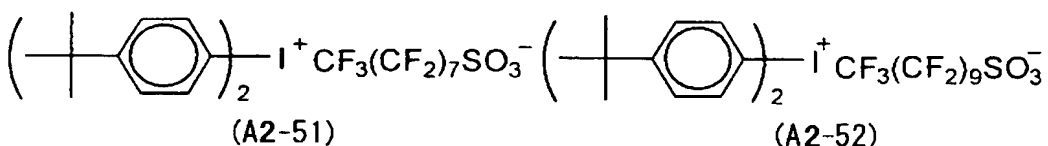
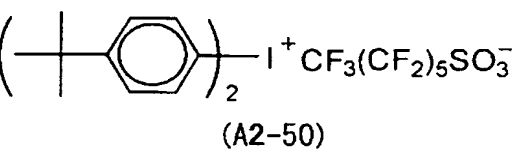
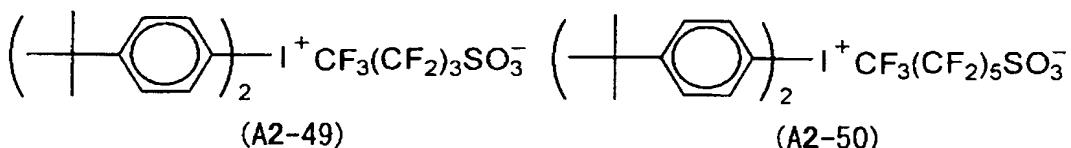
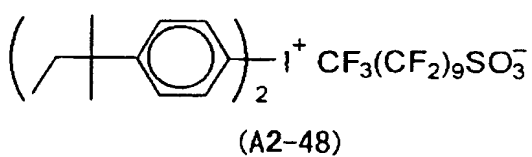
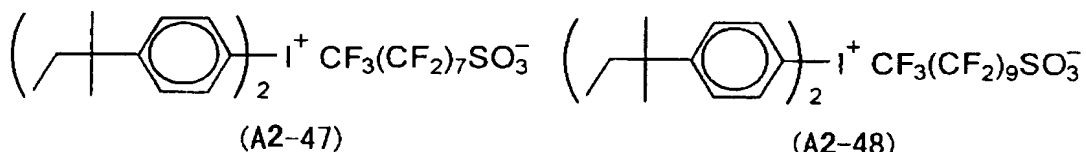
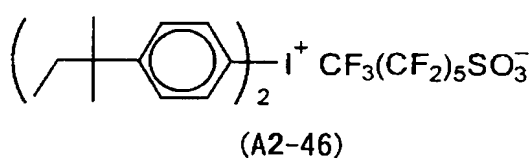
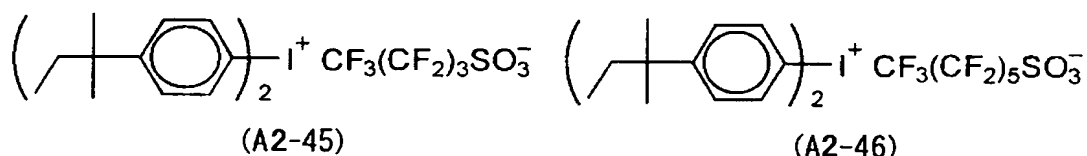
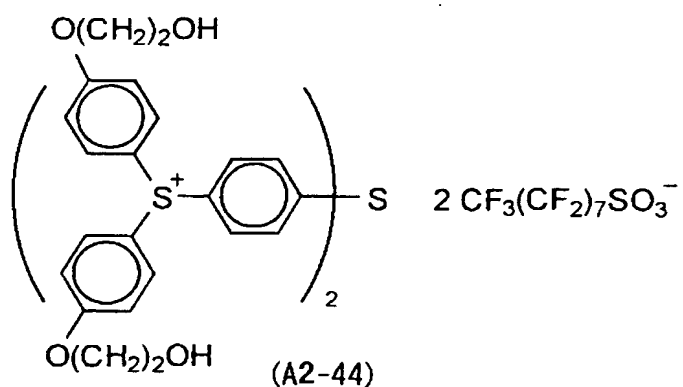
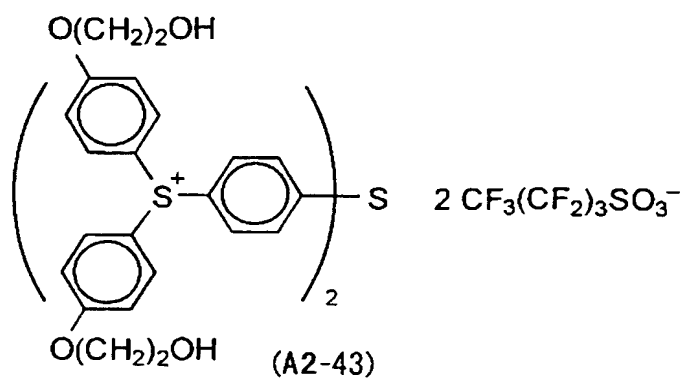
【0075】

【化 4 4】



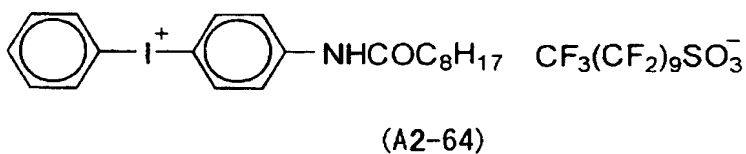
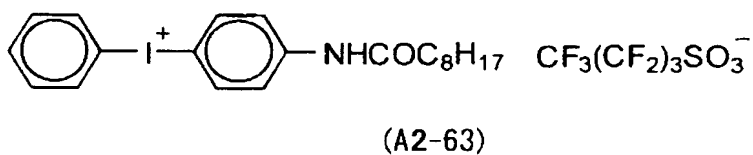
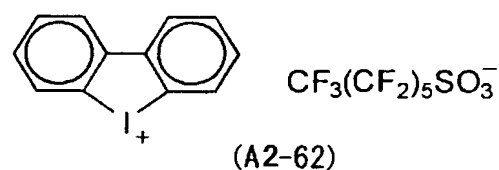
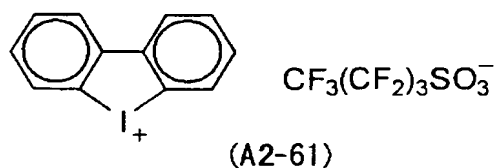
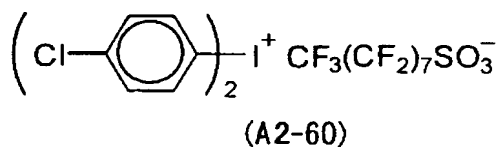
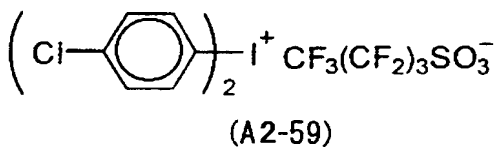
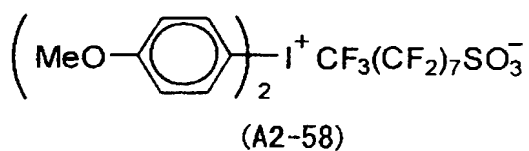
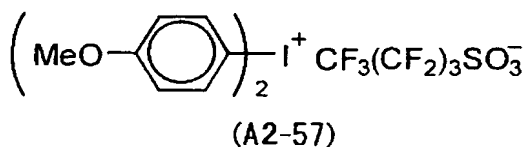
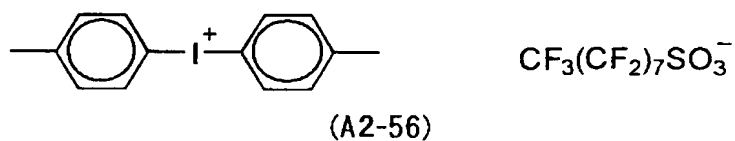
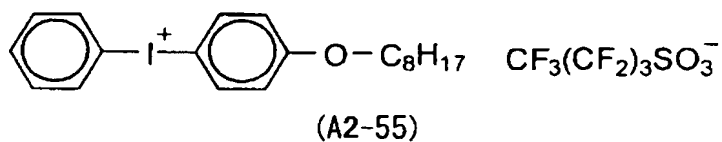
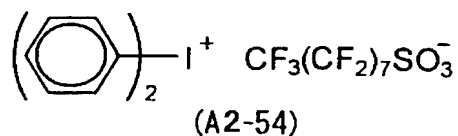
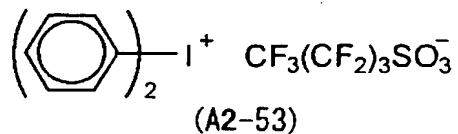
【0076】

【化 4 5】



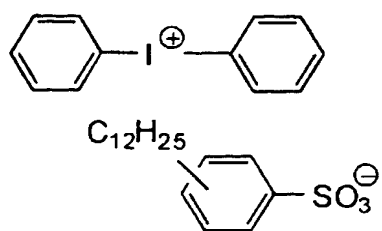
【0077】

【化 4 6】

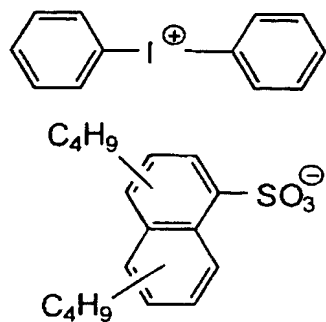


【0078】

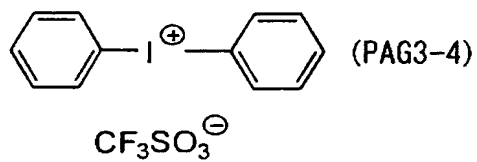
【化 4 7】



(PAG3-1)



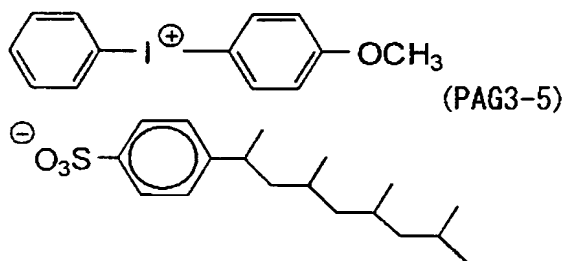
(PAG3-2)



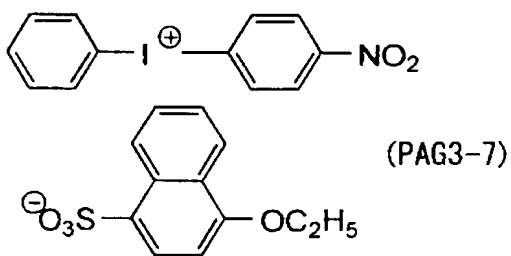
(PAG3-4)

【 0 0 7 9 】

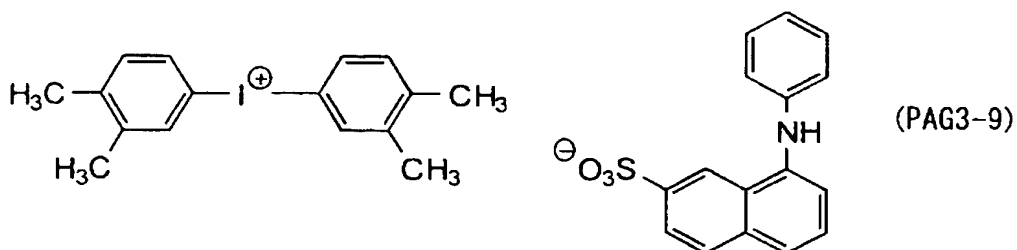
【化 4 8】



(PAG3-5)



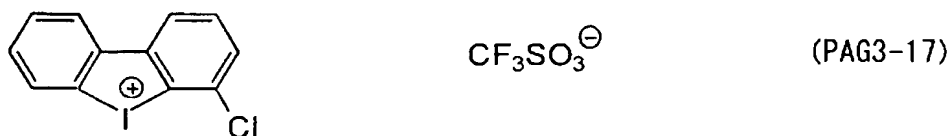
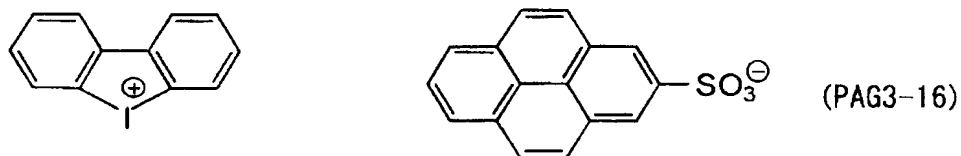
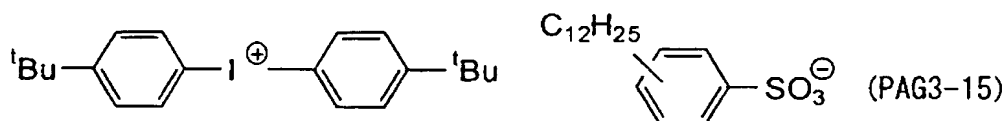
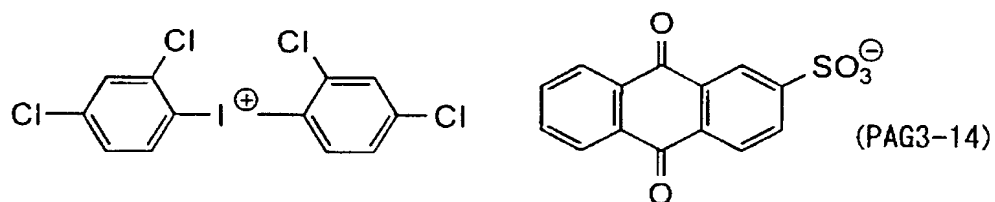
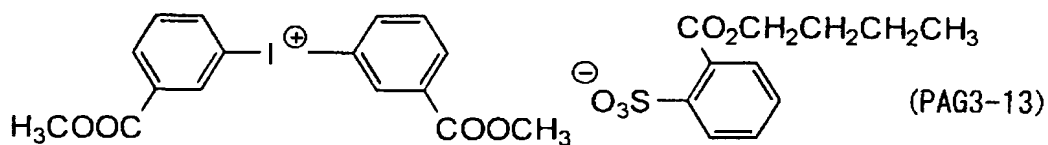
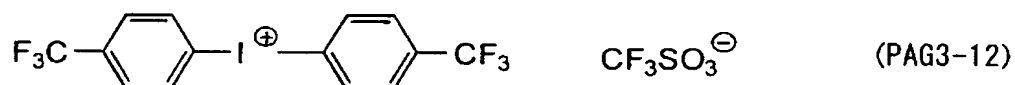
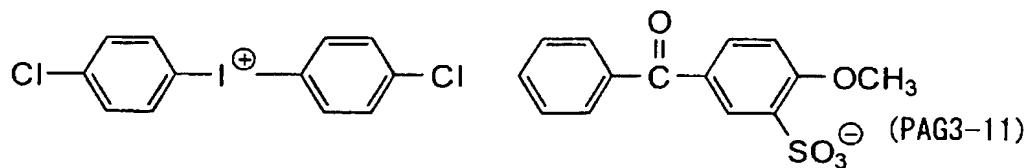
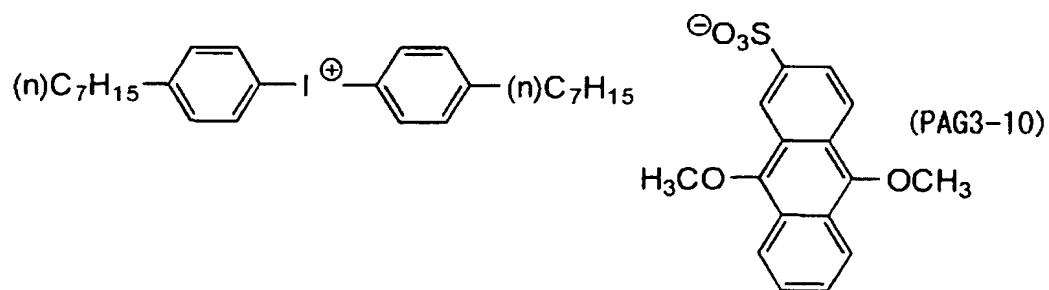
(PAG3-7)



(PAG3-9)

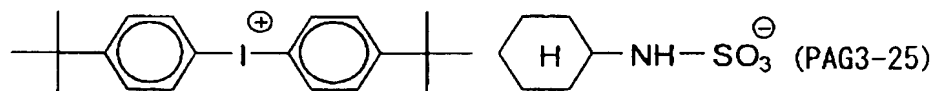
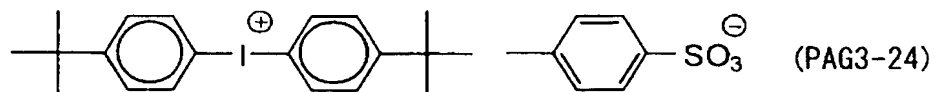
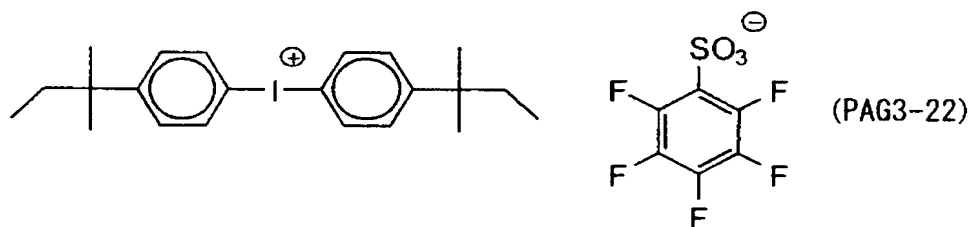
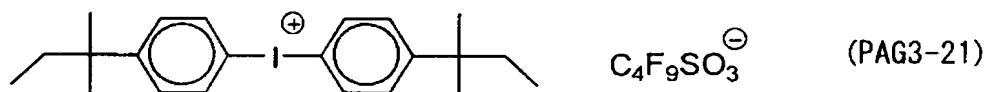
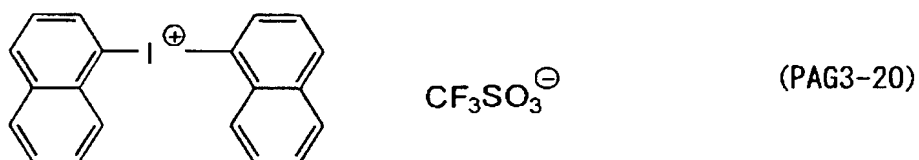
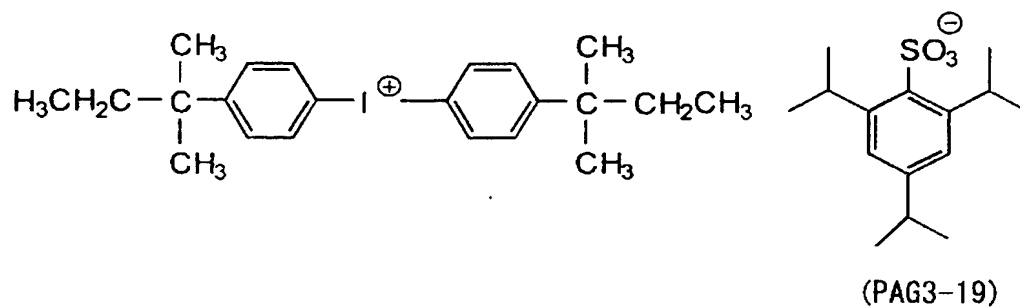
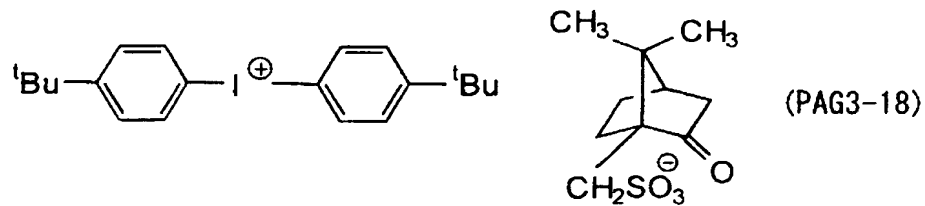
【 0 0 8 0 】

【化 49】



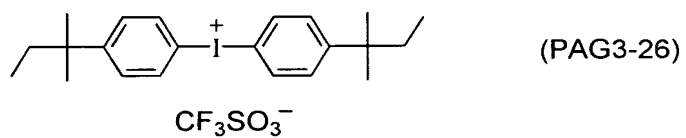
【0081】

【化 50】



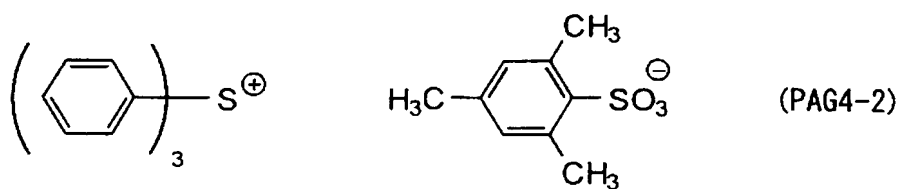
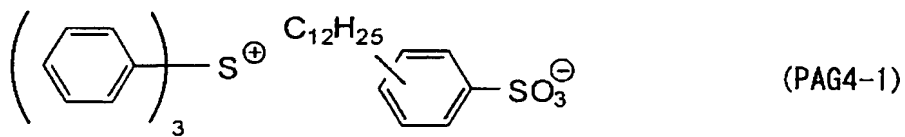
【0082】

【化 5 1】



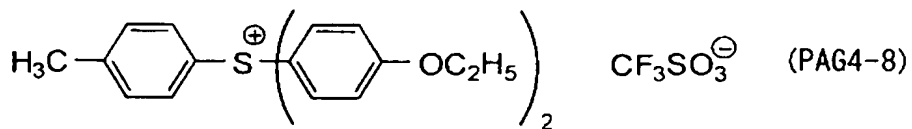
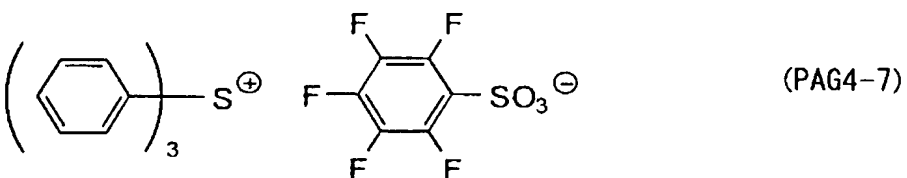
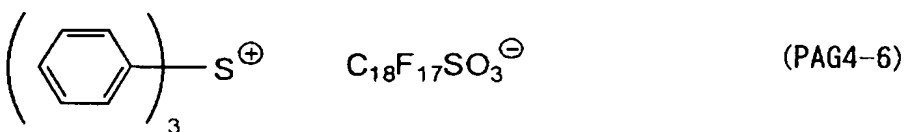
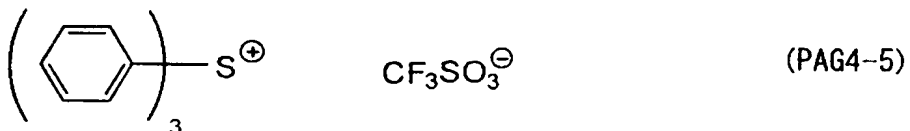
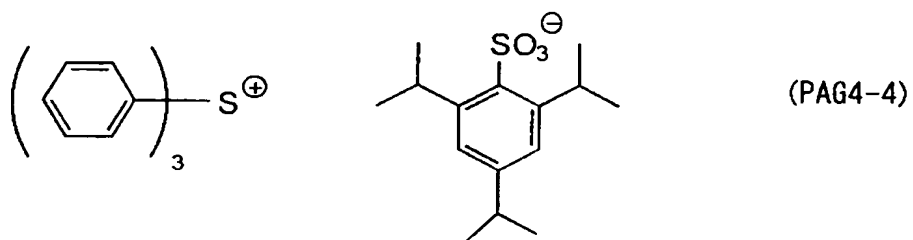
【 0 0 8 3】

【化 5 2】



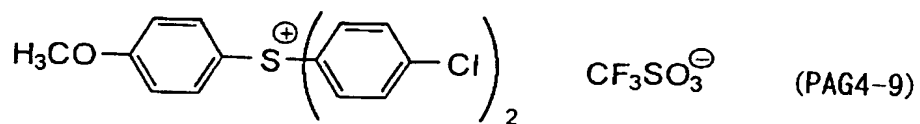
【 0 0 8 4】

【化53】



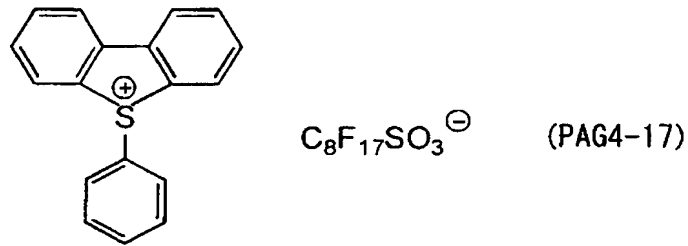
【0085】

【化54】



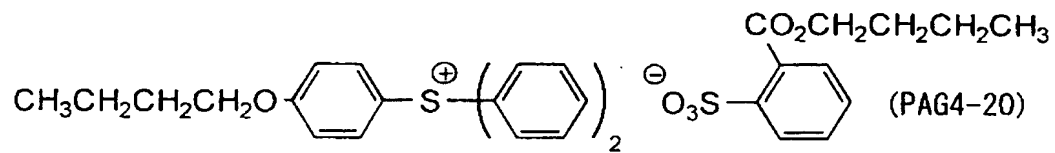
【0086】

【化 5 5】



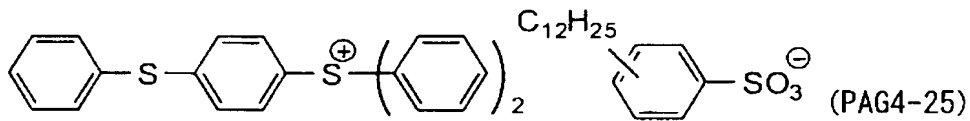
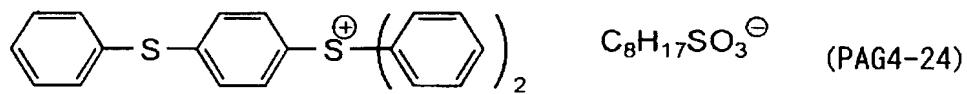
【0087】

【化 5 6】



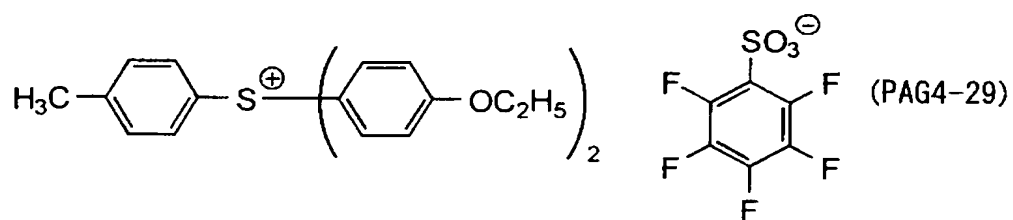
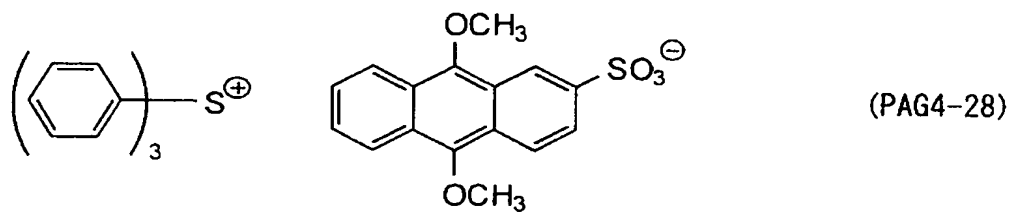
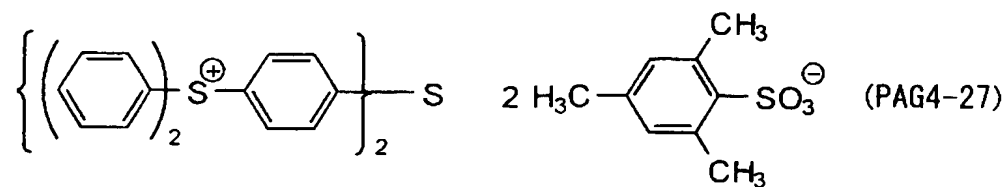
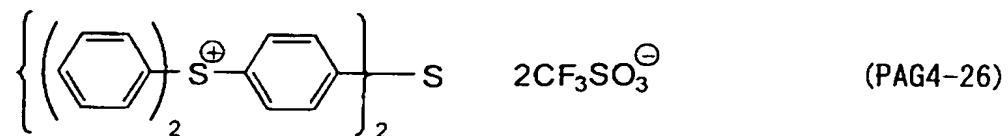
【0088】

【化 5 7】



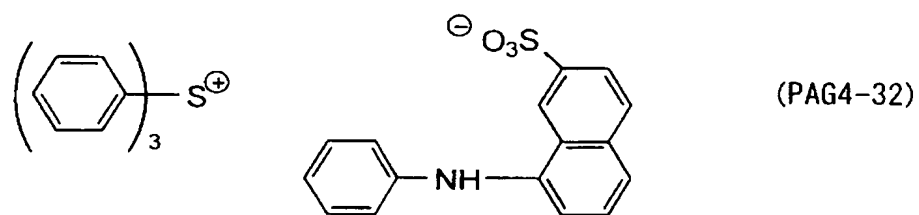
【0089】

【化 58】



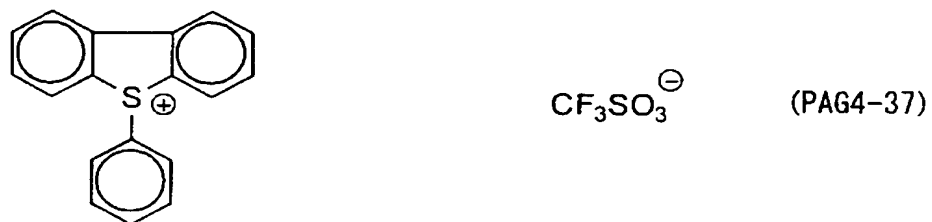
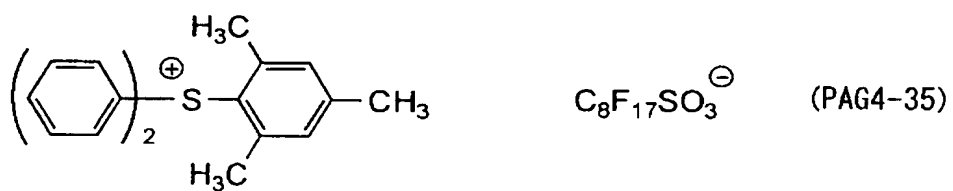
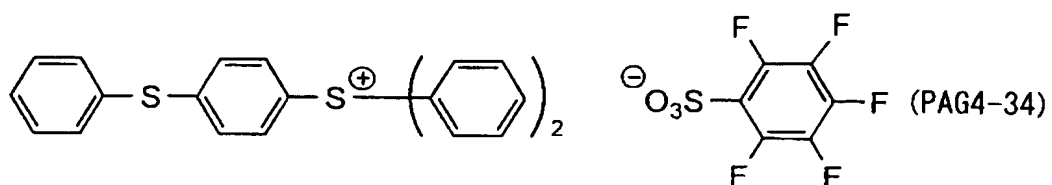
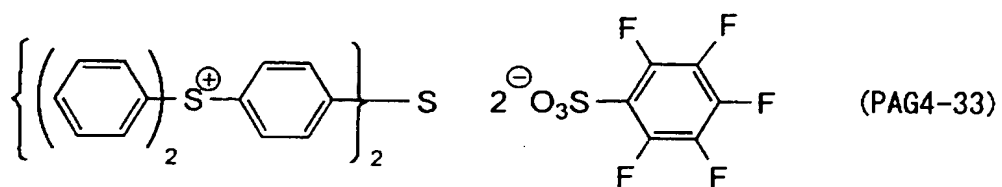
【0090】

【化 59】



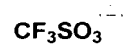
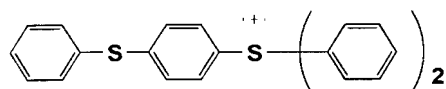
【0091】

【化 60】

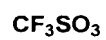
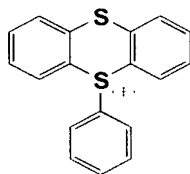


【0092】

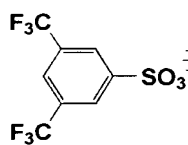
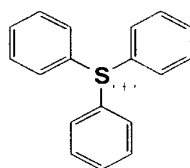
【化 6 1】



(PAG4-38)



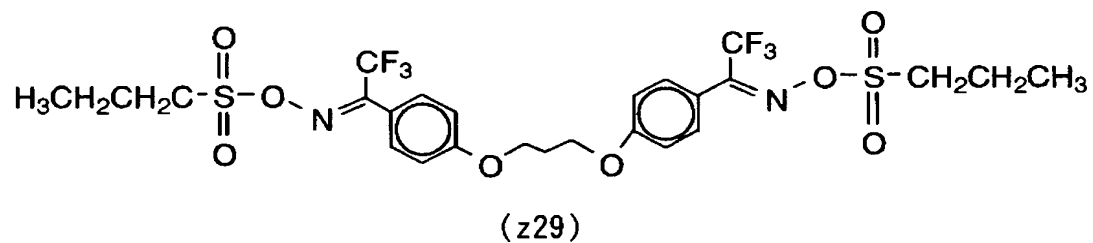
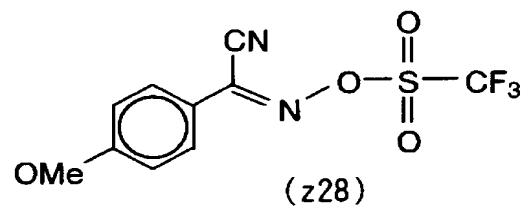
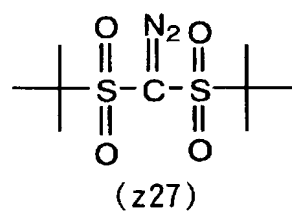
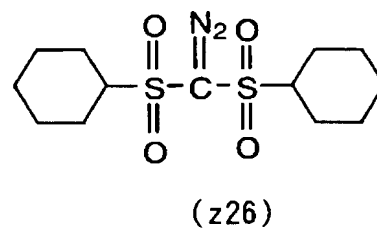
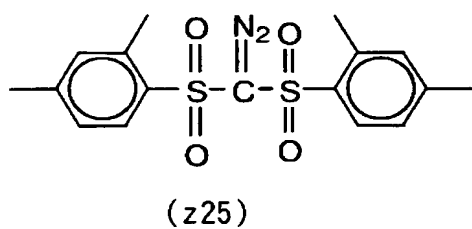
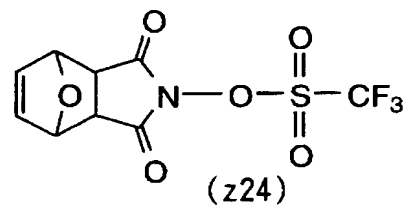
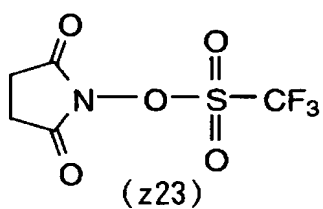
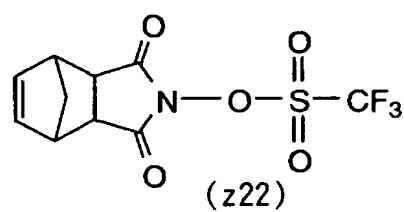
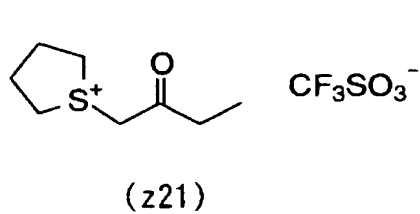
(PAG4-39)



(PAG4-40)

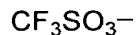
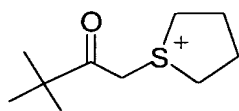
【 0 0 9 3】

【化 6 2】

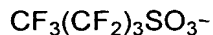
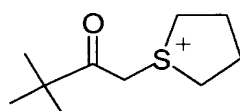


【0094】

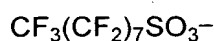
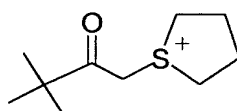
【化 6 3】



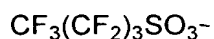
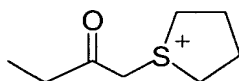
(z 35)



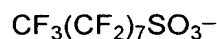
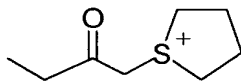
(z 36)



(z 37)



(z 38)



(z 39)

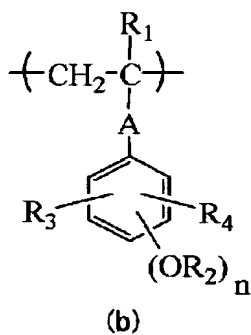
【0095】

[4] (B) アルカリ可溶性樹脂

本発明に於いて使用されるアルカリ可溶性樹脂は、これまでレジストで開示されたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等、フェノール骨格を有するポリマーを広く使用することができる。好ましくは下記一般式 (b) で表される繰り返し単位を有するフェノール樹脂を挙げることができる。

【0096】

【化 6 4】



【0097】

一般式 (b) 中、 R_1 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有

していても良いアルキル基を表す。

R_2 は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシル基を表す。

R_3 、 R_4 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。尚、 R_3 及び R_4 が水素原子であるときは、 R_3 及び R_4 が一般式 (b) のベンゼン環上に置換基を構成しないことを意味する。

Aは、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基又は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 若しくは $-CO-N(R_7)-R_8-$ を表す。

【0098】

R_5 、 R_6 、 R_8 は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基の単独又はこれらの基の少なくとも1つとエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造及びウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒になって形成した2価の基を表す。

R_7 は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

n は、1～3の整数を表す。また、複数の R_2 又は R_2 と R_3 若しくは R_4 が結合して環を形成しても良い。

【0099】

R_1 ～ R_4 、 R_7 のアルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

R_2 ～ R_4 、 R_7 のシクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダ

マンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネ
ル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

R₃、R₄のアルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であ
って、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好
ましく挙げることができる。

【0100】

R₂～R₄、R₇のアリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基
であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4,
6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げること
ができる。

R₂～R₄、R₇のアラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキ
ル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を
好ましく挙げることができる。

【0101】

R₂のアシル基としては、例えば炭素数1～8個のアシル基であって、具体的
には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基
、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

【0102】

A、R₅、R₆、R₈のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有してい
ても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、
オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

A、R₅、R₆、R₈のアルケニレン基としては、好ましくは置換基を有してい
ても良い、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個の
ものが挙げられる。

【0103】

A、R₅、R₆、R₈のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有し
ていても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個の
ものが挙げられる。

A、R₅、R₆、R₈のアリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリ

レン基、ナフチレン基等の炭素数6～12個のものが挙げられる。

【0104】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シキロアルキレン基、アリーレン基等は、置換基を有していてもよい。

これらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものが好ましい。

【0105】

また、複数の R_2 、又は R_2 と R_3 もしくは R_4 が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

【0106】

アルカリ可溶性樹脂は、一般式（b）で表される繰り返し単位のみからなる樹脂であっても良いが、更にレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0107】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0108】

この中で、カルボキシスチレン、N-（カルボキシフェニル）アクリルアミド、N-（カルボキシフェニル）メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。

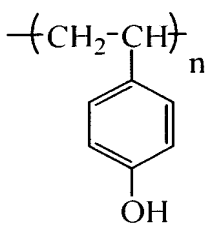
本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0109】

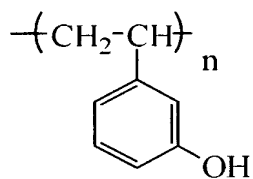
以下に一般式（b）で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0110】

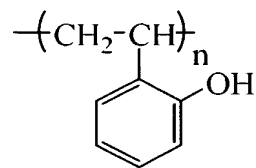
【化 6 5】



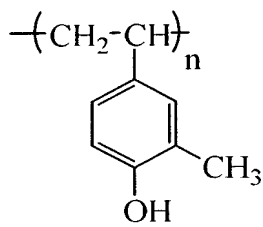
(1)



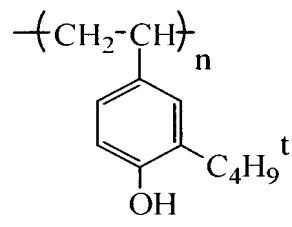
(2)



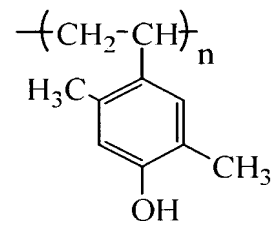
(3)



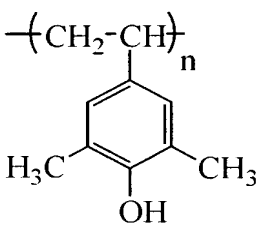
(4)



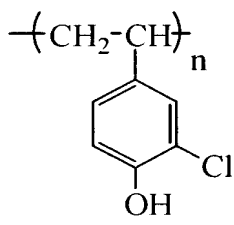
(5)



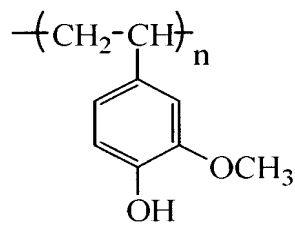
(6)



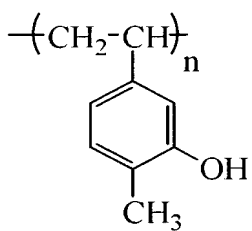
(7)



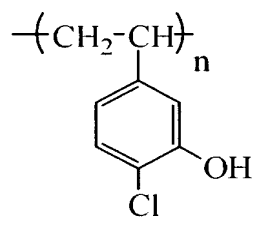
(8)



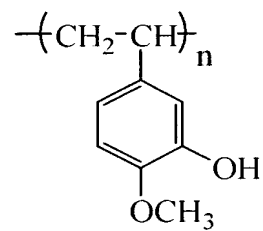
(9)



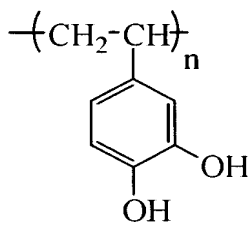
(10)



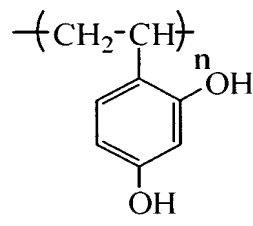
(11)



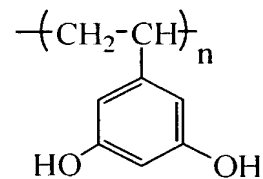
(12)



(13)



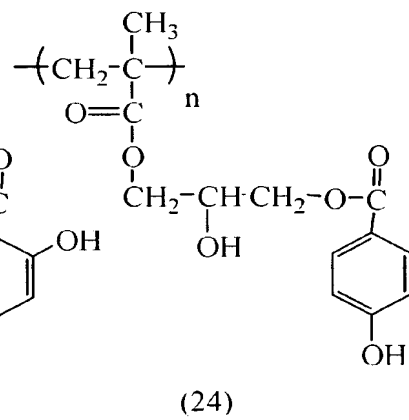
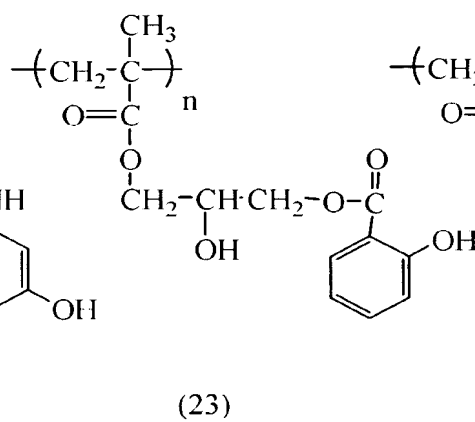
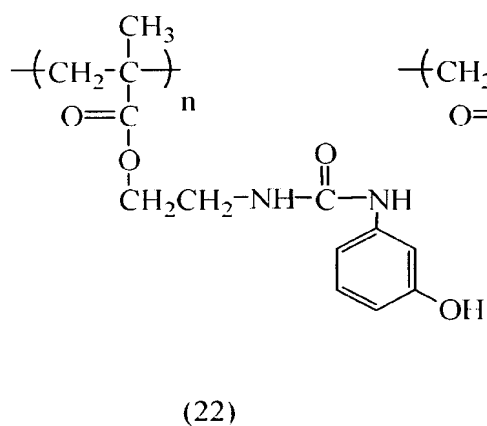
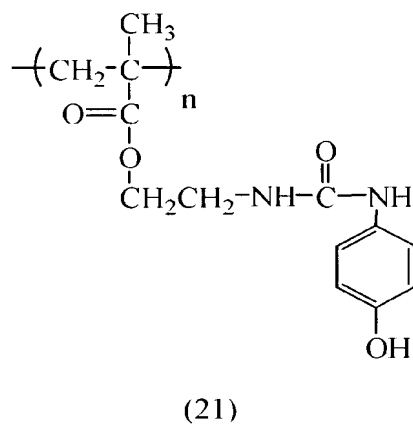
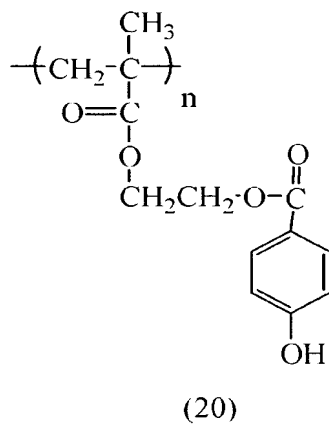
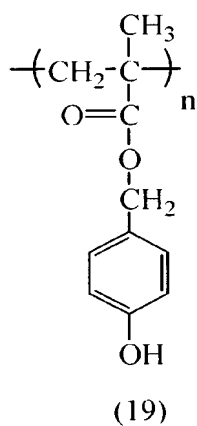
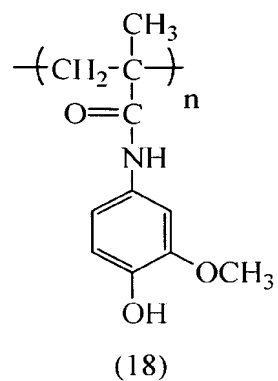
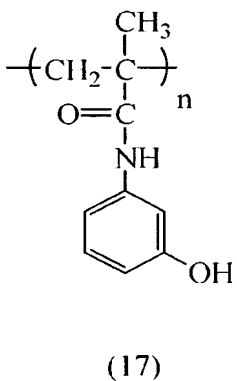
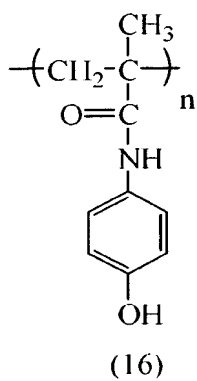
(14)



(15)

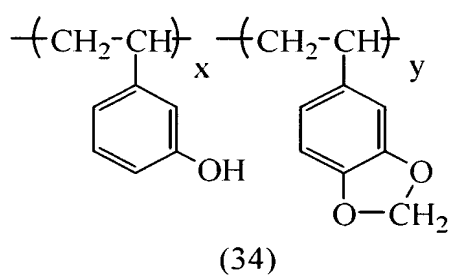
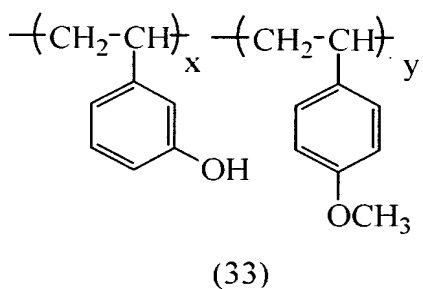
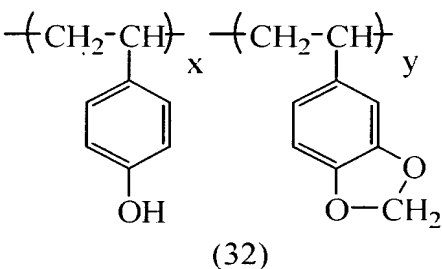
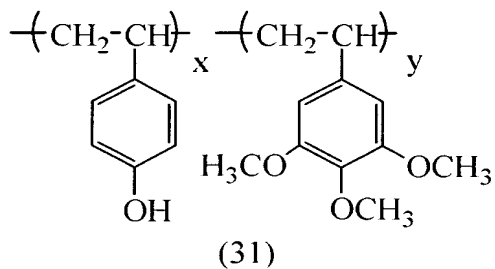
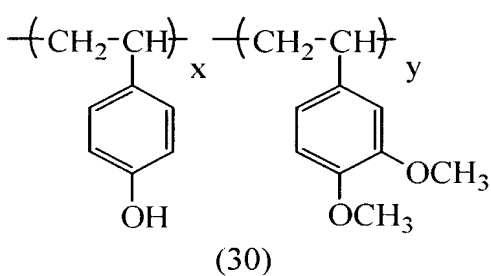
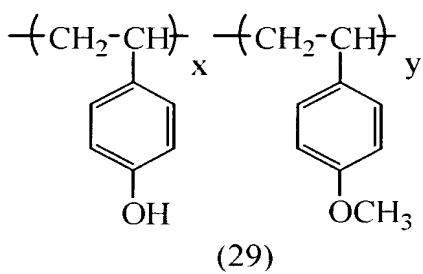
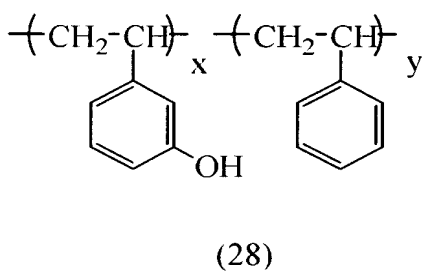
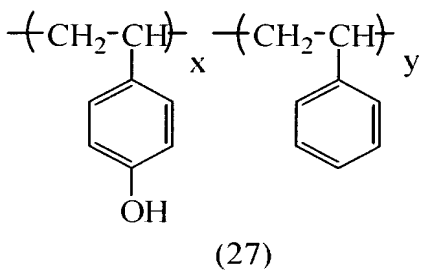
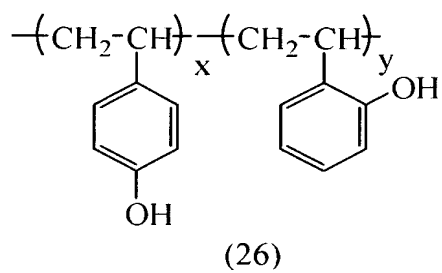
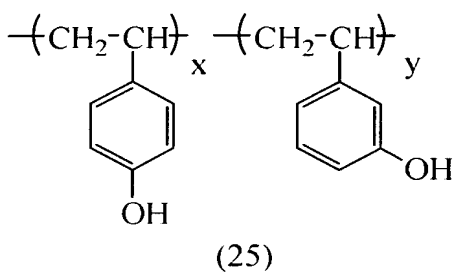
【 0 1 1 1 】

【化 6 6】



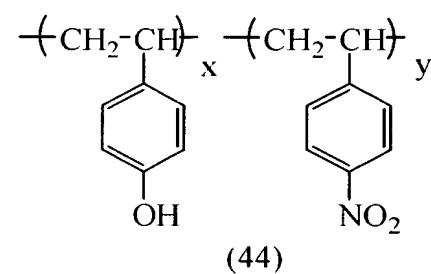
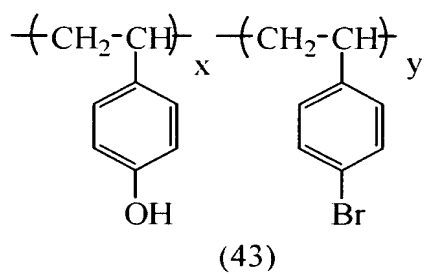
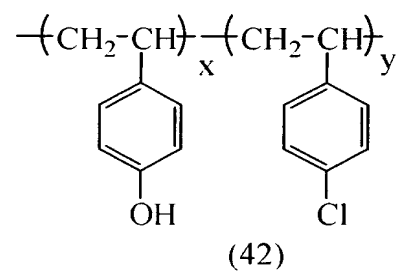
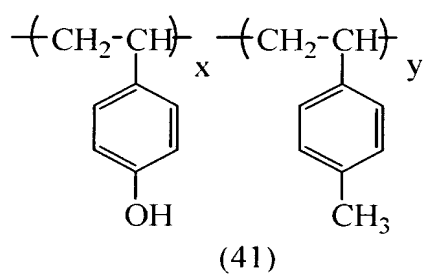
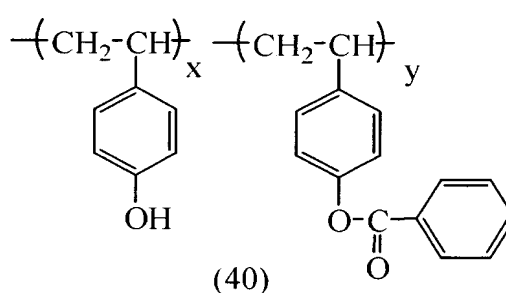
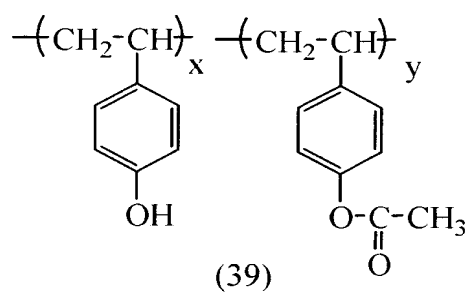
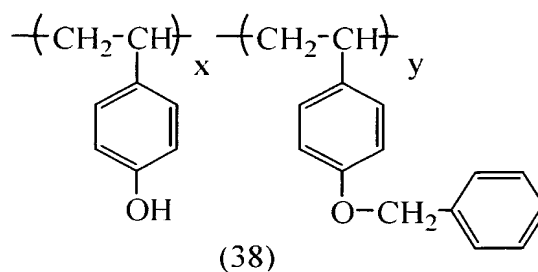
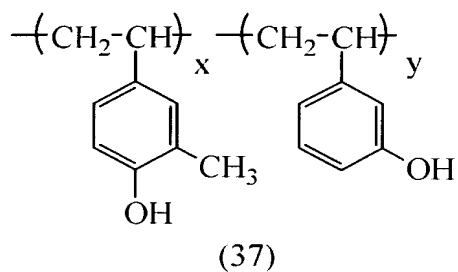
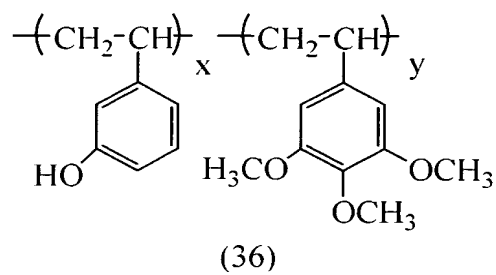
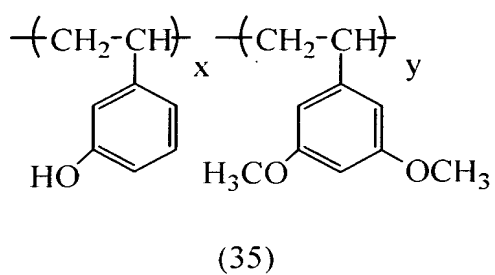
【0 1 1 2】

【化 6 7】



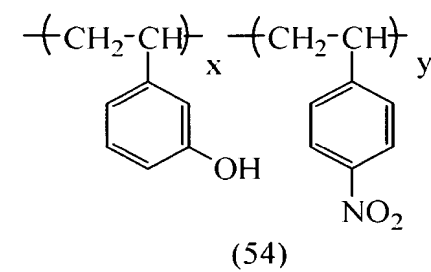
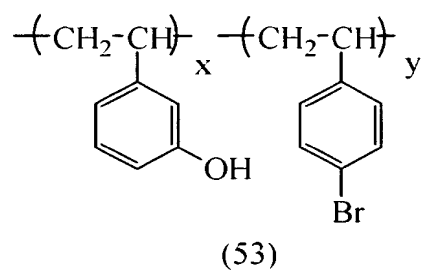
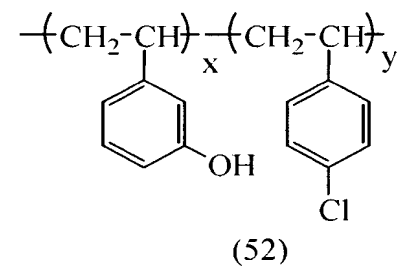
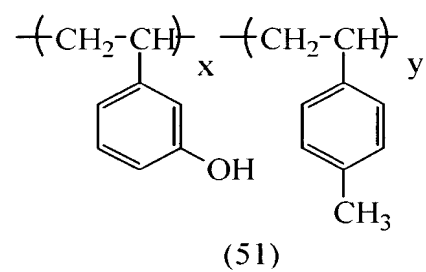
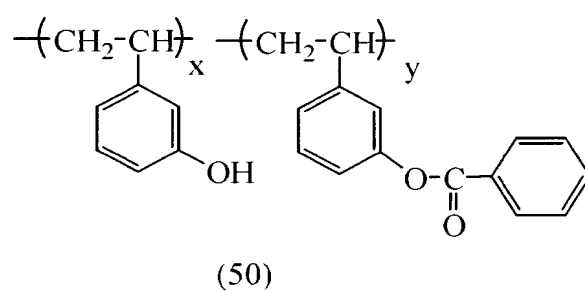
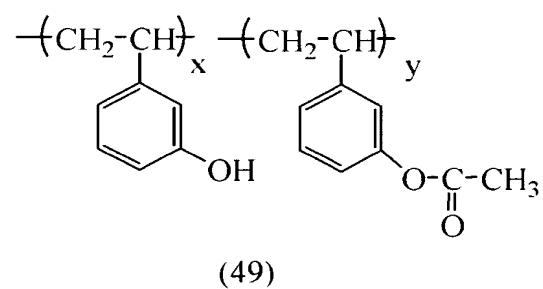
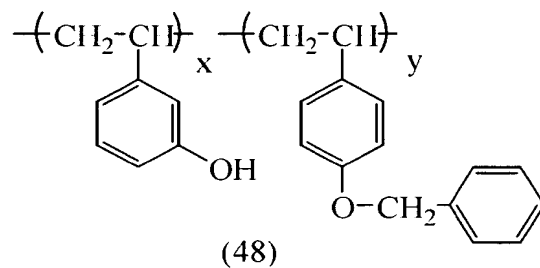
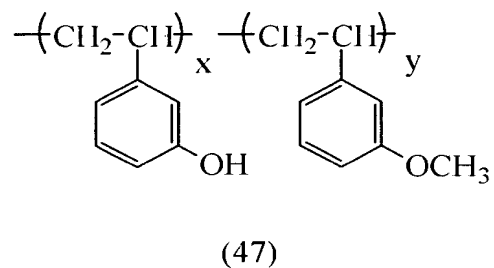
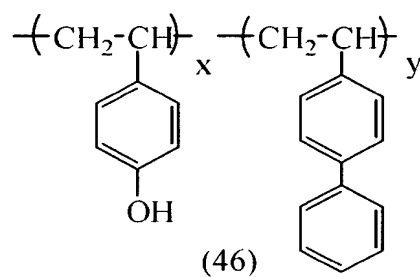
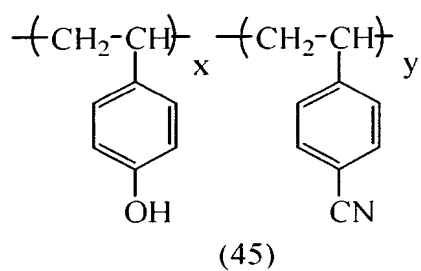
【 0 1 1 3 】

【化 6 8】



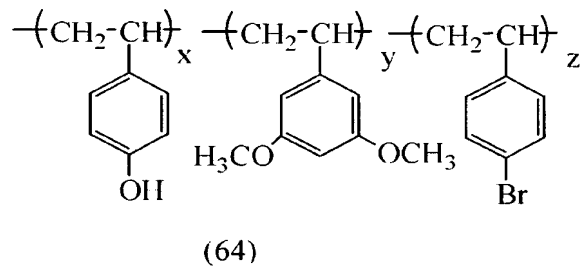
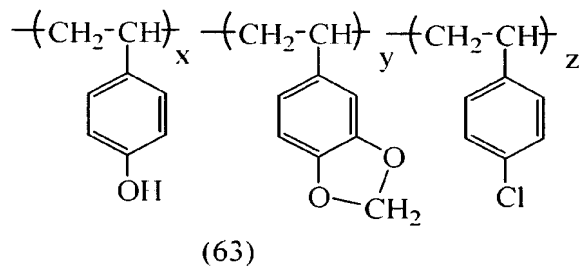
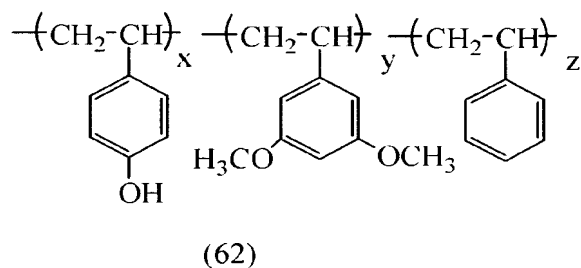
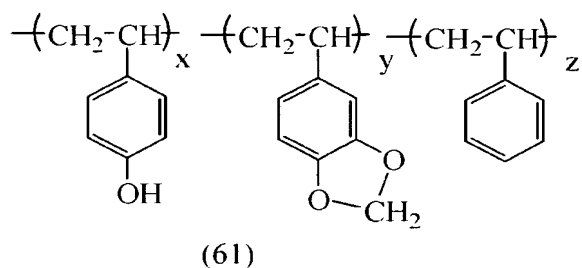
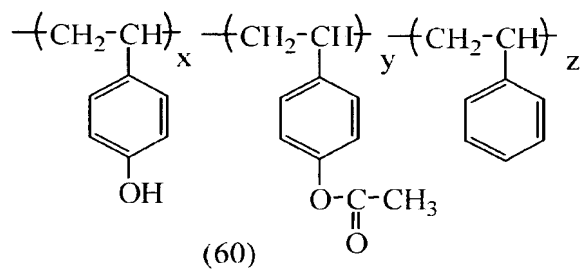
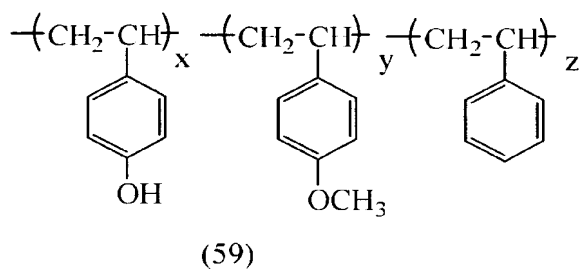
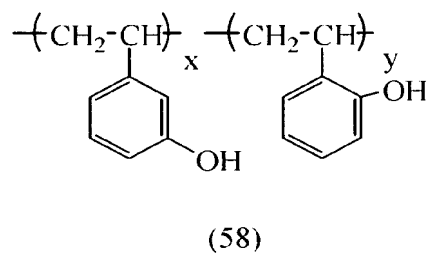
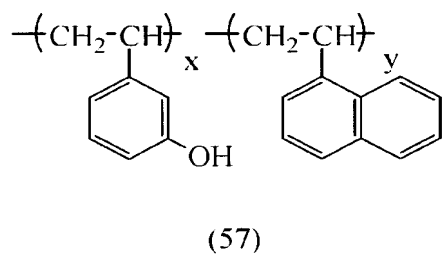
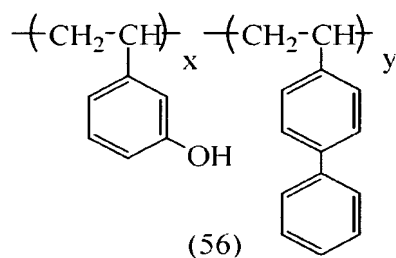
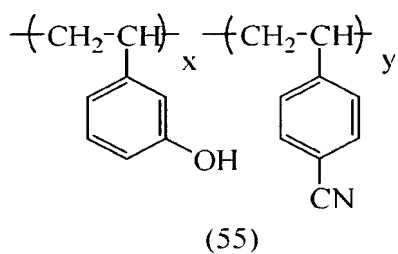
【 0 1 1 4 】

【化 6 9】



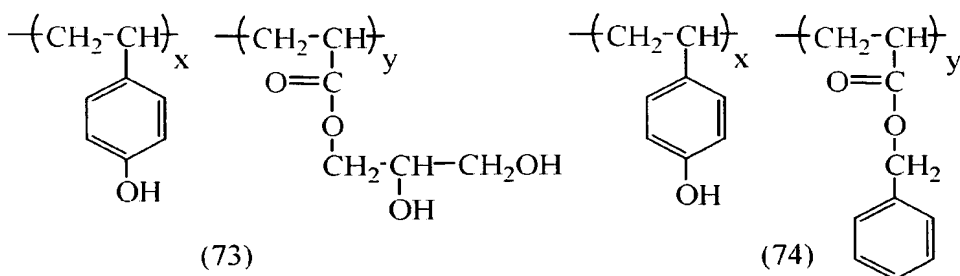
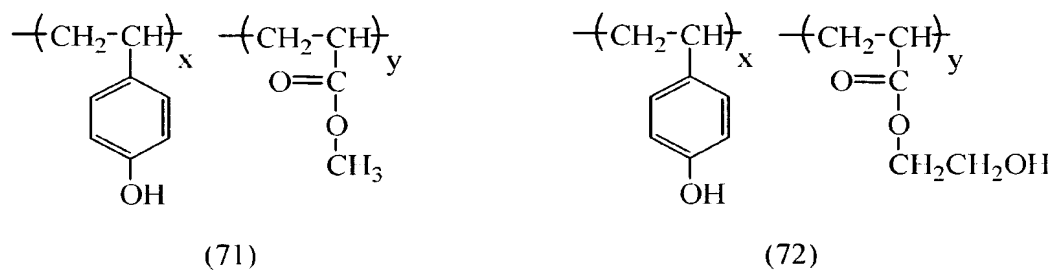
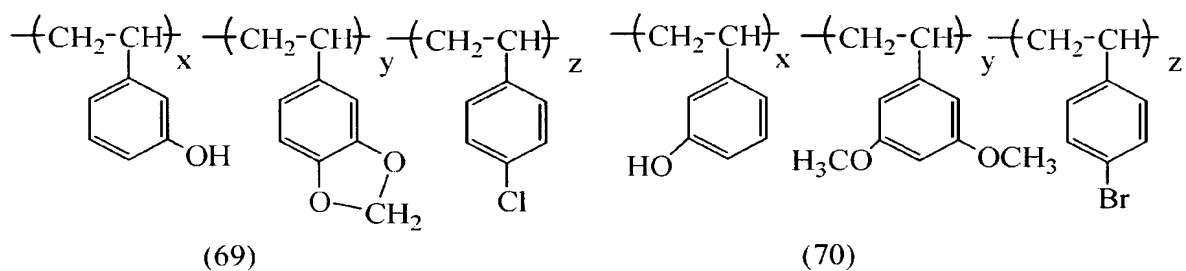
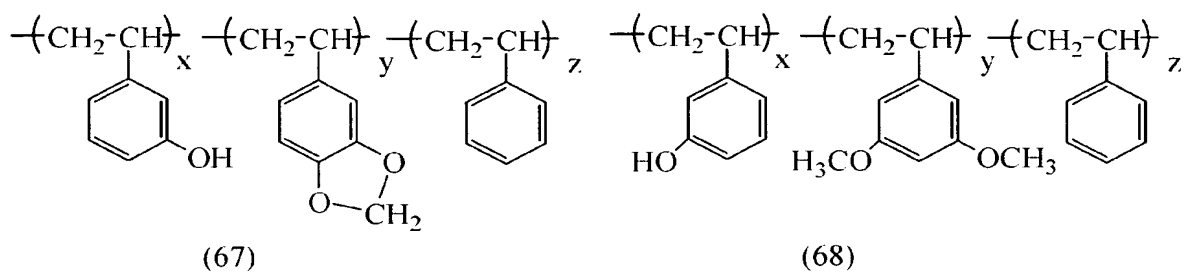
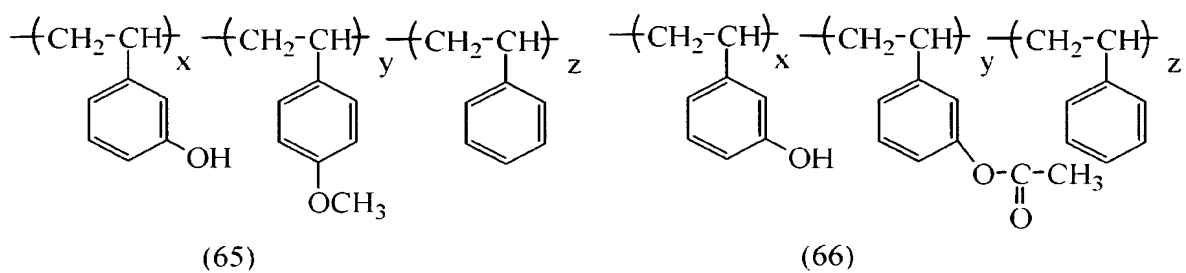
【 0 1 1 5 】

【化 70】



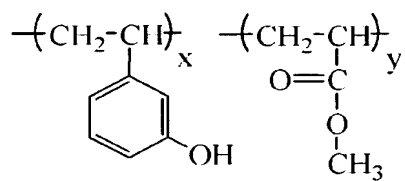
【0116】

【化 7 1】

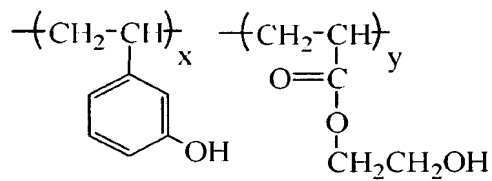


【0 1 1 7】

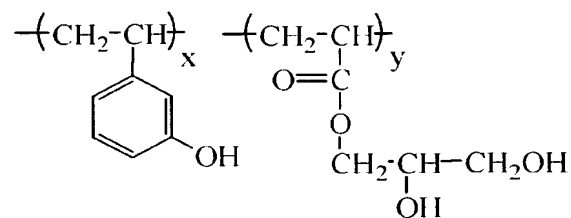
【化 7 2】



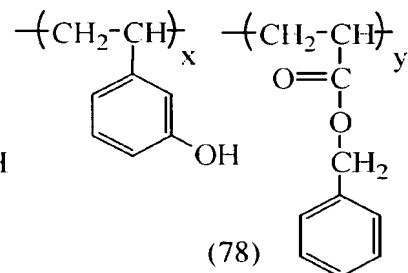
(75)



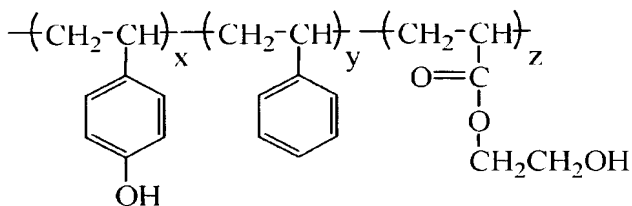
(76)



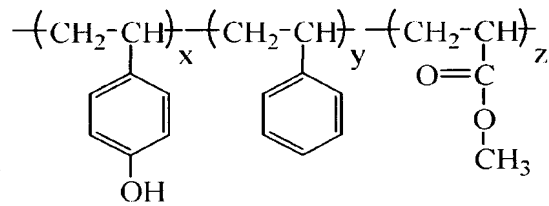
(77)



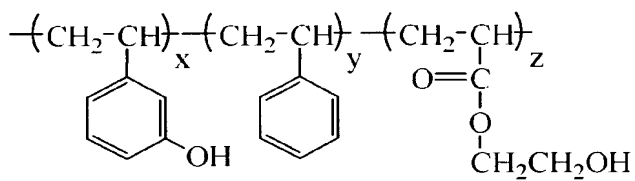
(78)



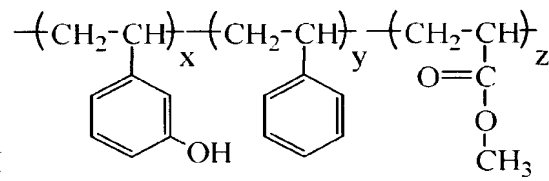
(79)



(80)



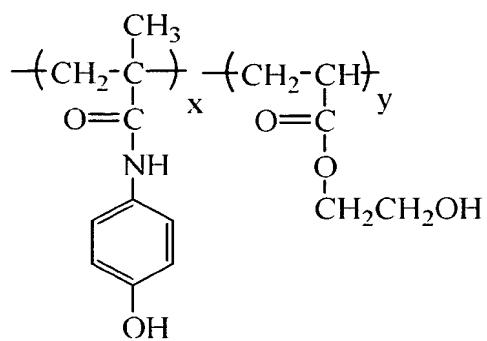
(81)



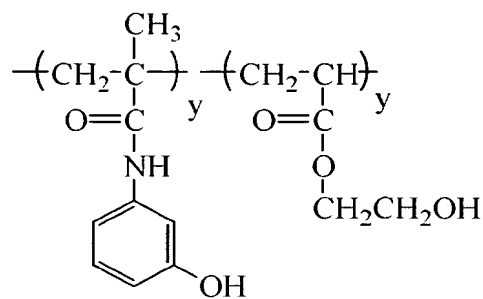
(82)

【0 1 1 8】

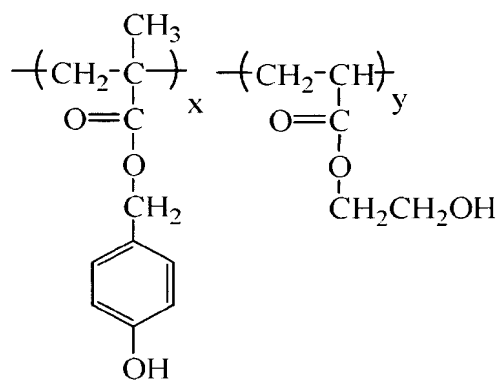
【化 7 3】



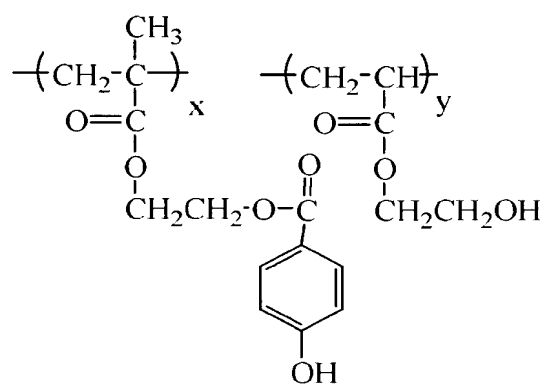
(83)



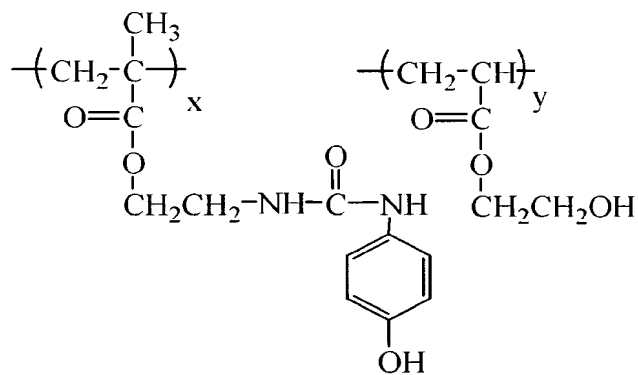
(84)



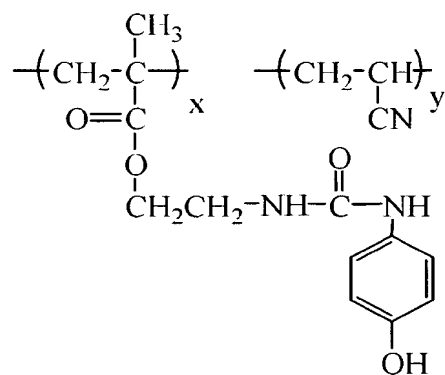
(85)



(86)



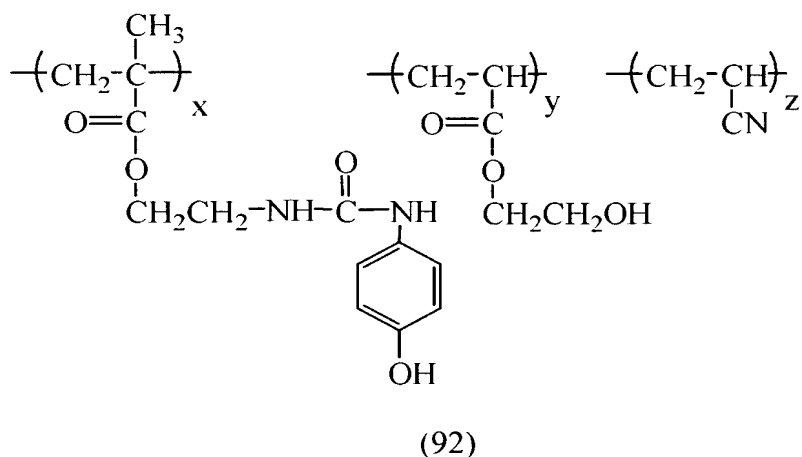
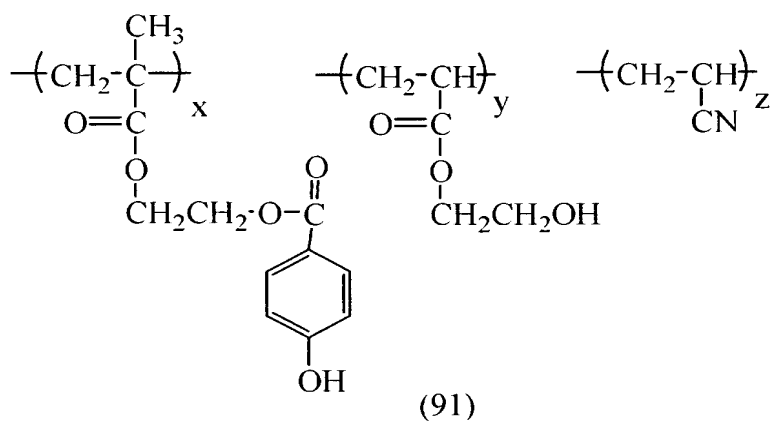
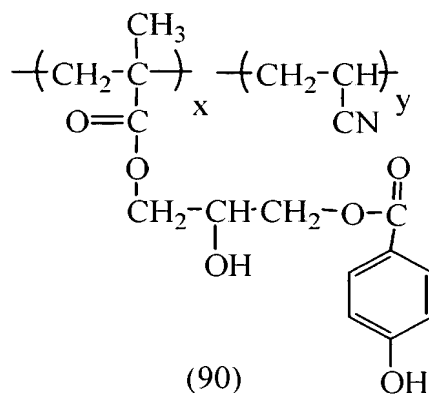
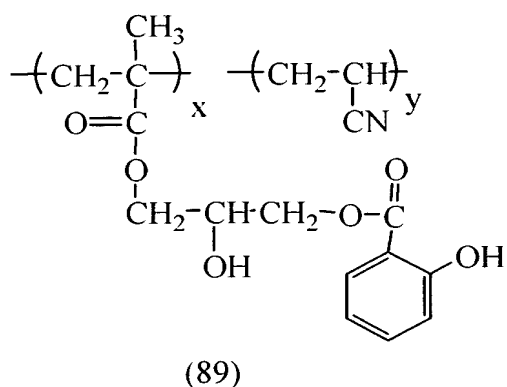
(87)



(88)

【0 1 1 9】

【化 7 4】



【0120】

上記具体例中の n は正の整数を表す。x、y、z は樹脂組成のモル比を表し、2 成分からなる樹脂では、x = 10 ~ 95、y = 5 ~ 90、好ましくは x = 40 ~ 90、y = 10 ~ 60 の範囲で使用される。3 成分からなる樹脂では、x =

10～90、 $y=5\sim85$ 、 $z=5\sim85$ 、好ましくは $x=40\sim80$ 、 $y=10\sim50$ 、 $z=10\sim50$ の範囲で使用される。

【0121】

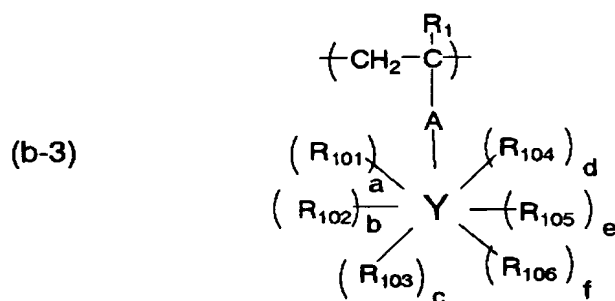
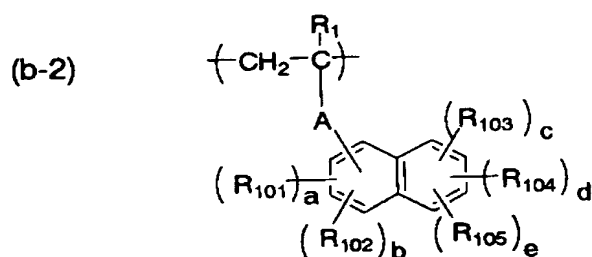
一般式 (b) で表される繰り返し単位の含有量は、全体の樹脂に対して、5～100モル%、好ましくは10～90モル%である。

【0122】

本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂は、下記一般式 (b-2) 又は (b-3) で表される繰り返し単位のいずれかを有するものも好ましい。

【0123】

【化75】



【0124】

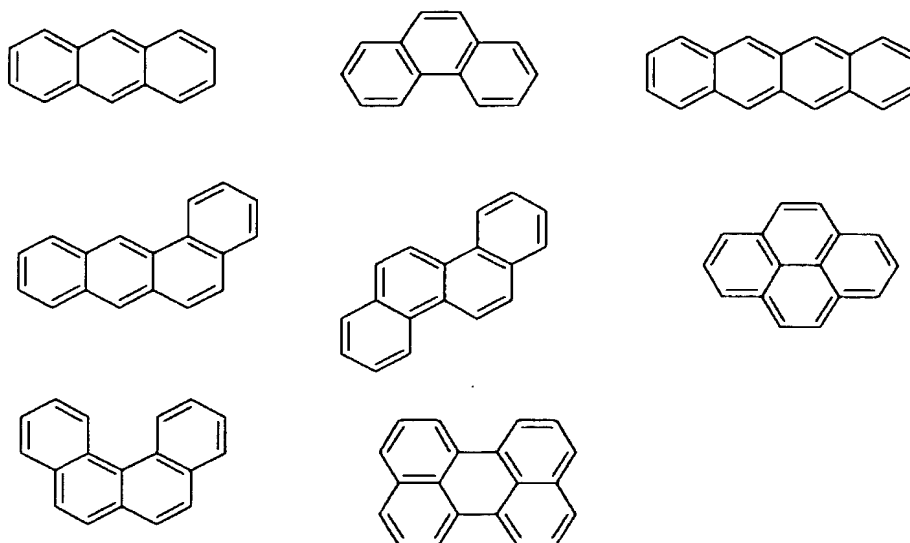
一般式 (b-2) 及び (b-3) 中、 R_1 及び A は、一般式 (b) の R_1 及び A とそれぞれ同義である。 $R_{101}\sim R_{106}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、N-アルキルアミノ基若しくはN

ージアルキルアミノ基を表す。a～fは、それぞれ独立に0～3の整数を表す。

Yは、下記縮合多環式芳香族構造から選ばれるいずれかを表す。

【0125】

【化76】



【0126】

R₁₀₁～R₁₀₆のアルキル基及びアルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、N-アルキルアミノ基、N-ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は、炭素数1～12個のアルキル基が好ましく、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

R₁₀₁～R₁₀₆のシクロアルキル基は、炭素数3～30個のシクロアルキル基が好ましく、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。多環型としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を挙げることができる。

R₁₀₁～R₁₀₆のアルケニル基は、炭素数2～6個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

R₁₀₁～R₁₀₆のアリール基は、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

R₁₀₁～R₁₀₆のアラルキル基は、炭素数7～12個のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0127】

R₁₀₁～R₁₀₆は、置換基を有していてもよい。

R₁₀₁～R₁₀₆が有していてもよい置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコシカルボニル基（メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、プロポシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0128】

R₁₀₁～R₁₀₆は、好ましくはヒドロキシ基、炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルカルボニルオキシ基、フェニル基であり、より好ましくはヒドロキシ基、炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基（メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等）、炭素数1～3のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、フェニル基である。a～fは、好ましくは0～2の整数である。

【0129】

Yで表される縮合多環式芳香族構造において、主鎖に結合する結合手の位置、あるいは置換基に結合する結合手の位置は、縮合多環式芳香族構造上の結合手のいずれの位置でもよい。

【0130】

本発明に於けるアルカリ可溶性樹脂は、単環式芳香族構造を有する繰り返し単

位と、多環式芳香族構造を有する繰返し単位とを有する共重合体がより好ましい。

【0131】

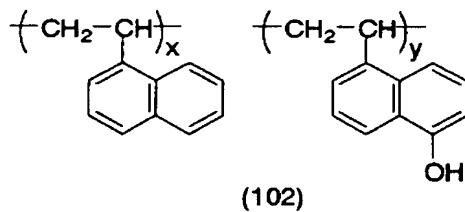
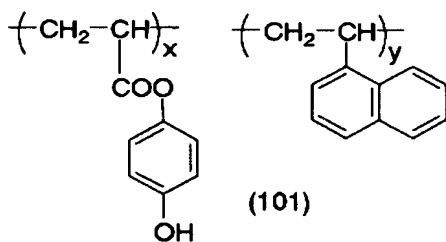
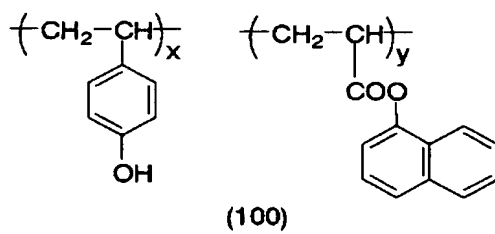
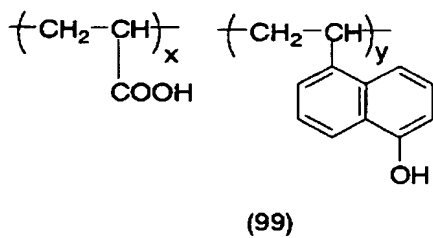
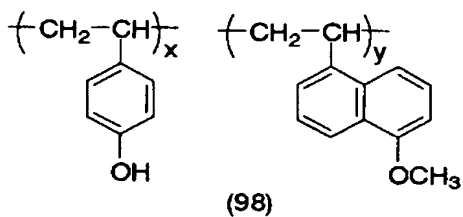
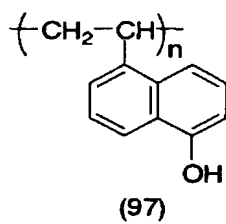
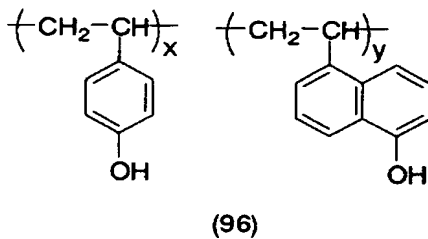
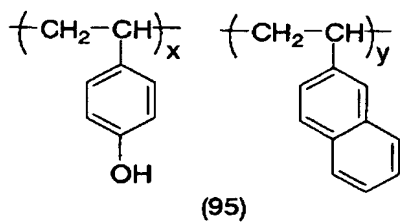
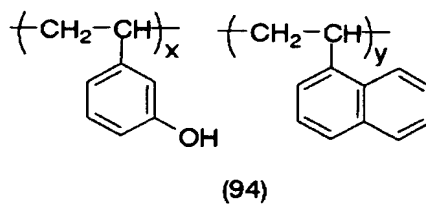
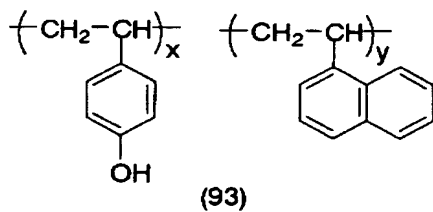
一般式 (b-2) 及び／又は (b-3) で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、3～50モル%とすることが好ましく、5～40モル%とすることがより好ましい。

【0132】

以下に、本発明で使用する縮合多環式芳香族構造を有するアルカリ可溶性樹脂の例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

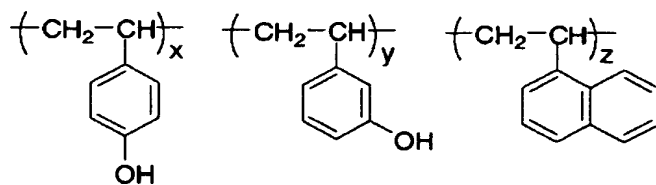
【0133】

【化 77】

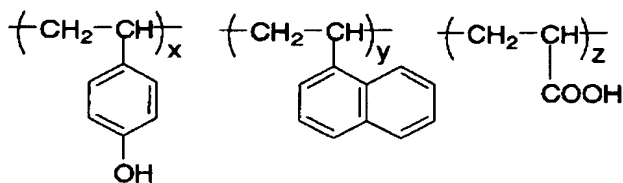


【 0 1 3 4 】

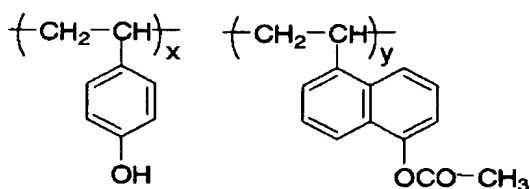
【化 78】



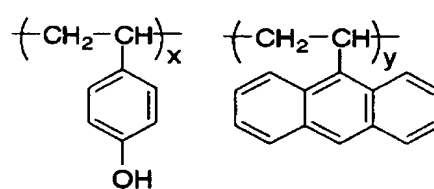
(103)



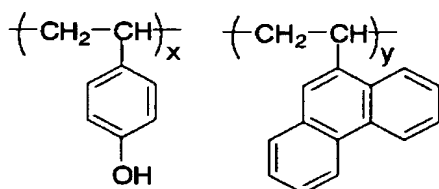
(104)



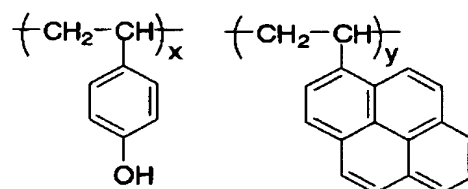
(105)



(106)



(107)



(108)

【0135】

アルカリ可溶性樹脂の好ましい分子量は、重量平均で1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～50,000の範囲で使用される。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0136】

アルカリ可溶性樹脂の分子量分布は1～10であり、好ましくは1～3、更に

好ましくは 1 ～ 1.5 の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0 1 3 7】

アルカリ可溶性樹脂は、Macromolecules (1995), 28(11), 3787～3789, Polym. Bull. (Berlin) (1990), 24(4), 385～389, 特開平 8 - 2 8 6 3 7 5 に記載されている方法により合成することができる。即ち、ラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

アルカリ可溶性樹脂は 1 種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0 1 3 8】

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261N テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して 20 Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 200 Å/秒以上のものである。

【0 1 3 9】

上記アルカリ可溶性樹脂は、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性樹脂を併用することもできる。使用比率は上記アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対してそれ以外の他のアルカリ可溶性樹脂を最大 100 質量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性樹脂を例示する。

【0 1 4 0】

例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトノーピロガロール樹脂、スチレンー無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 4 1】

アルカリ可溶性樹脂の添加量は、組成物の全固形分に対し、30～95 質量%、好ましくは 40～90 質量%、更に好ましくは 50～80 質量% の範囲で使用される。

【0 1 4 2】

[5] (F) 酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる、酸の作用によりアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0143】

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基であり、酸の作用により分解し、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基が形成されることにより、酸分解性樹脂のアルカリ現像液中での溶解度を増大させる。

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0144】

これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0145】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）で測定（23℃）して170A／秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A／秒以上のものである（Aはオングストローム）。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 o -, m -, p -ポリ（ヒドロキシスチレン）及びこれらの共重合体、水素化ポリ（ヒドロキシスチレン）、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ（ヒドロキシスチレン）、ポリ（ヒドロキシスチレン）の一部、 O -アルキル化もしくは O -アシル化物、スチレ

ン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

【0146】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0147】

酸分解性樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に記載されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0148】

酸分解性樹脂の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0149】

p-*t*-ブトキシスチレン/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、
p-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、
4-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、
p-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、
m-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*m*-ヒドロキシスチレン共重合体、
o-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*o*-ヒドロキシスチレン共重合体、

p- (クミルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p-ヒドロキシスチレン共重合体、

クミルメタクリレート / メチルメタクリレート共重合体、

4- t-ブトキシカルボニルスチレン / マレイン酸ジメチル共重合体、

ベンジルメタクリレート / テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0150】

p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p-ヒドロキシスチレン / スチレン共重合体、

p- t-ブトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン / フマロニトリル共重合体、

t-ブトキシスチレン / ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、

スチレン / N- (4-ヒドロキシフェニル) マレイミド / N- (4- t-ブトキシカルボニルオキシフェニル) マレイミド共重合体、

p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルメタクリレート共重合体、

スチレン / p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルメタクリレート共重合体、

p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレート共重合体、

スチレン / p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレート共重合体、

p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p-ヒドロキシスチレン / N-メチルマレイミド共重合体、

t-ブチルメタクリレート / 1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、

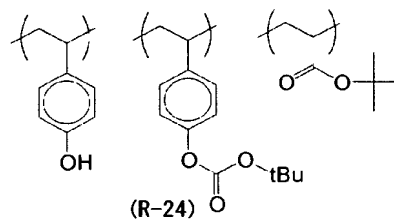
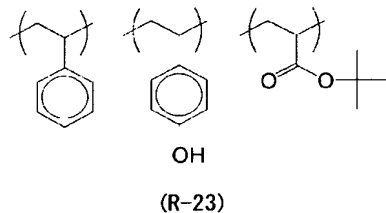
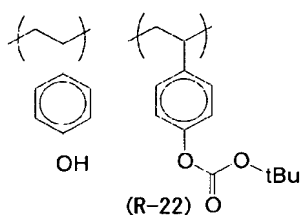
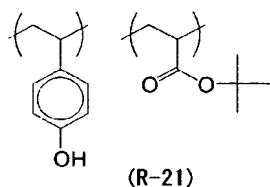
p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレート / p-アセトキシスチレン共重合体、

p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレート / p- (t-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン共重合体、

p-ヒドロキシスチレン / t-ブチルアクリレート / p- (t-ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン共重合体、

【0151】

【化 7 9】



【0152】

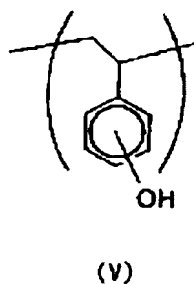
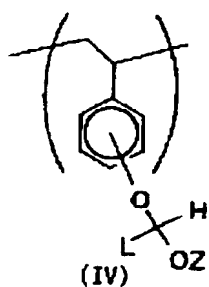
上記具体例において、t B u は t -ブチル基を表す。

【0153】

酸分解性樹脂としては、下記一般式 (V) で表される繰返し単位及び下記一般式 (V I) で表される繰返し単位を有する樹脂 (D 1) が好ましい。一般式 (V) で表される繰返し単位及び一般式 (V I) で表される繰返し単位を有する樹脂 (D 1) は、解像力及び感度が向上する点から好ましい。

【0154】

【化 8 0】



【0155】

一般式 (V) 中、L は、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Z は、置換さ

れてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。また Z と L が結合して 5 又は 6 員環を形成してもよい。

【0156】

一般式 (V) の L 及び Z におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ~ 20 個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。

【0157】

L 及び Z のアルキル基が有しうる好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数 12 以下である。

【0158】

置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。

【0159】

これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n

ーブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0160】

アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基のような炭素数6～14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。

アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。

上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0161】

一般式(V)におけるL及びZのアラルキル基としては、例えば、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数7～15個のものを挙げることができる。

アラルキル基への好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等を挙げることができる。LまたはZとしてのアラルキル基が有する置換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

【0162】

上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上が認められる。

【0163】

LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

【0164】

上記樹脂中の一般式(V)で表される繰り返し単位と一般式(VI)で表され

る繰り返し単位との比率は、好ましくは $1/99 \sim 60/40$ であり、より好ましくは $5/95 \sim 50/50$ であり、更に好ましくは $10/90 \sim 40/60$ である。

【0165】

一般式 (V) で表される繰り返し単位及び一般式 (VI) で表される繰り返し単位を有する酸分解性樹脂 (D1) は、他のモノマーから誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキシスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアルキル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

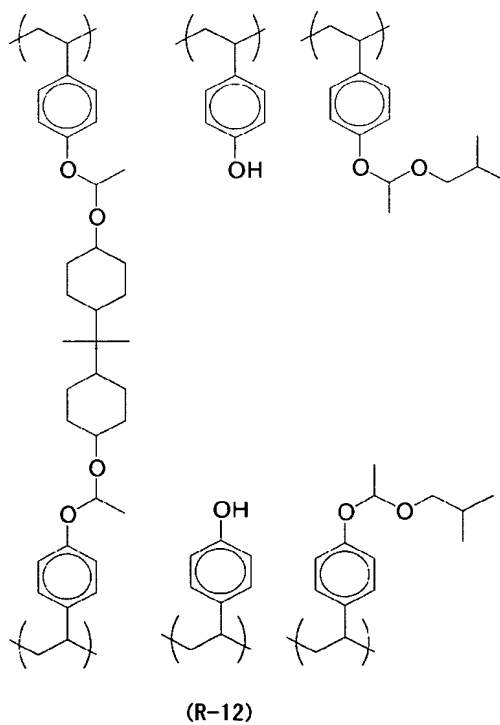
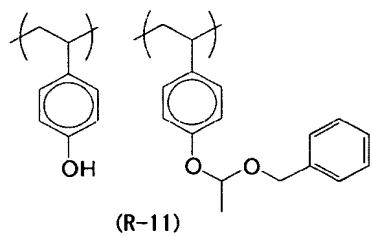
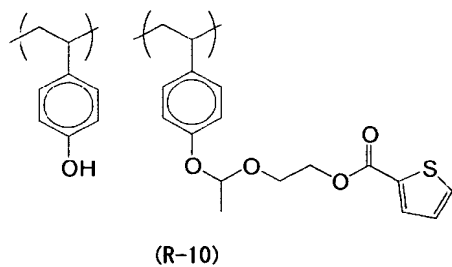
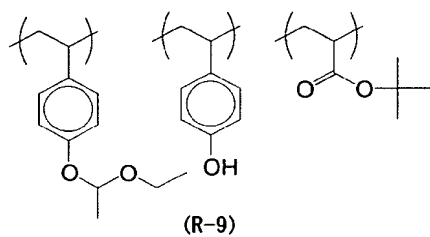
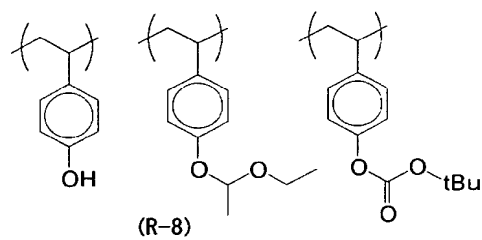
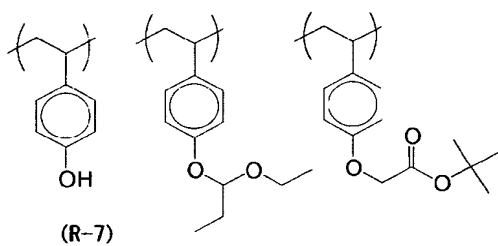
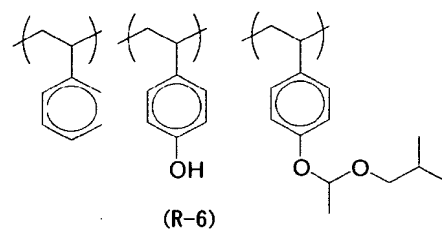
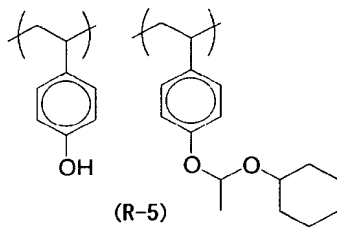
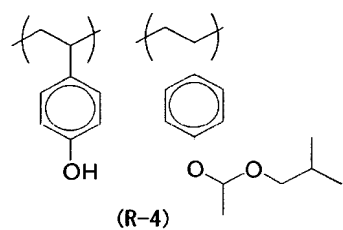
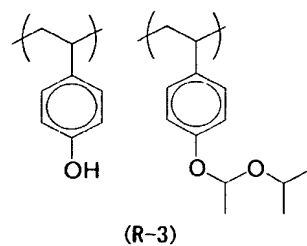
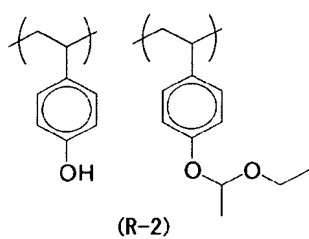
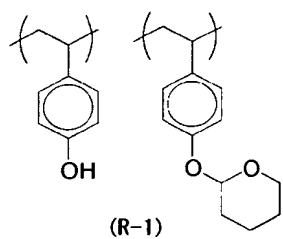
一般式 (V) 及び一般式 (VI) の繰り返し単位と他のモノマーの繰り返し単位との比率は、モル比で、 $[(V) + (VI)] / [\text{他のモノマー成分}] = 100/0 \sim 50/50$ 、好ましくは $100/0 \sim 60/40$ 、更に好ましくは $100/0 \sim 70/30$ である。

【0166】

以下、一般式 (V) で表される繰り返し単位及び一般式 (VI) で表される繰り返し単位を有する酸分解性樹脂 (D1) の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

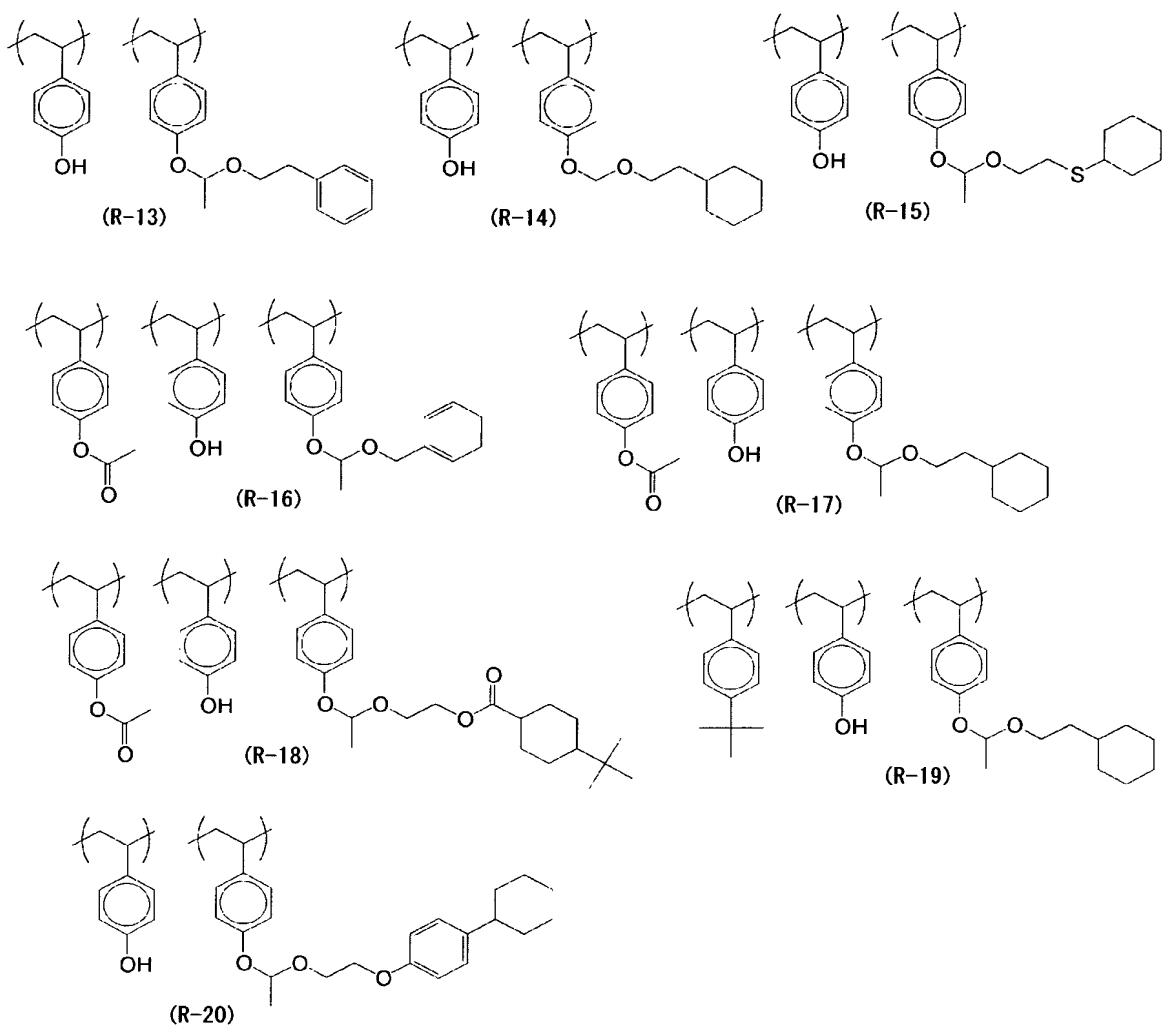
【0167】

【化 8 1】



【 0 1 6 8 】

【化 8 2】



【0169】

上記具体例において、t B u は t -ブチル基を表す。

【0170】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数 (B) と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数 (S) をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は、好ましくは 0.01 ~ 0.7、より好ましくは 0.05 ~ 0.50、更に好ましくは 0.05 ~ 0.40 である。

【0171】

本発明のポジ型レジスト組成物に A r F エキシマレーザー光を照射する場合に、酸分解性樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により、

アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

【0172】

本発明のポジ型レジスト組成物にF₂エキシマレーザー光を照射する場合に、酸分解性樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂が好ましく、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロー２－プロパノール基、及びヘキサフルオロー２－プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂がより好ましい。

【0173】

酸分解性樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0174】

本発明のポジ型レジスト組成物において、酸分解性樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0175】

[6] (C) 酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤

本発明のネガ型レジスト組成物には、アルカリ可溶性樹脂とともに酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂と付加反応をする架橋剤（以下、「架橋剤」ともいう）を使用する。ここでは公知の架橋剤を有効に使用することができる。

好ましくは、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、又はアルコキシメチルエーテル基を2個以上有する化合物あるいは樹脂、又はエポキシ化合物である。

【0176】

更に好ましくは、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化メラミン化合物あるいは樹脂、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化ウレア化合物あるいは樹脂、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物あるいは樹脂、及びアルコキシメチルエーテル化フェノール化合物あるいは樹脂等が挙げられる。

【0177】

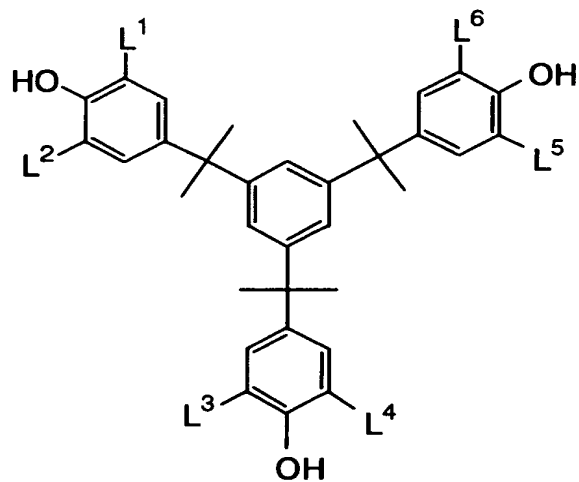
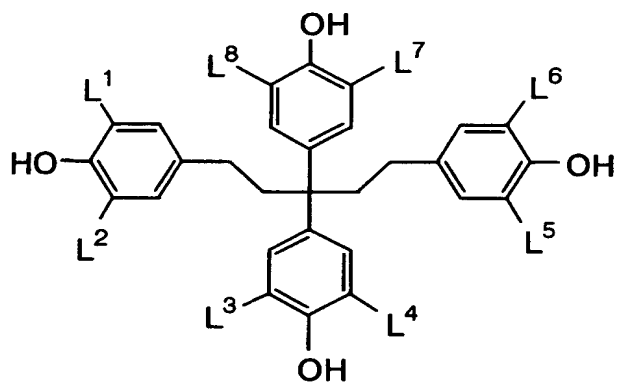
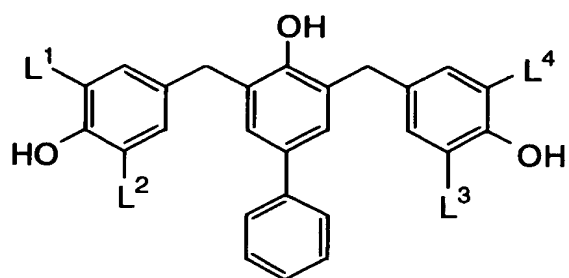
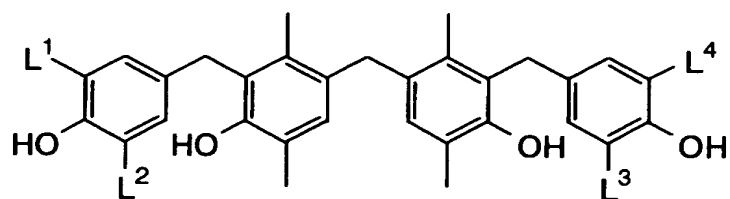
具体的には、架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げるることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

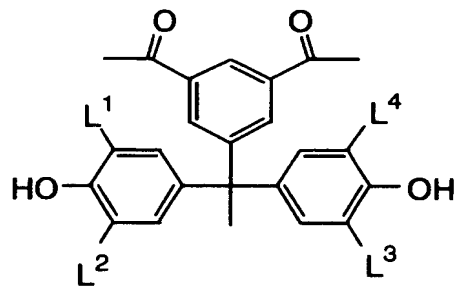
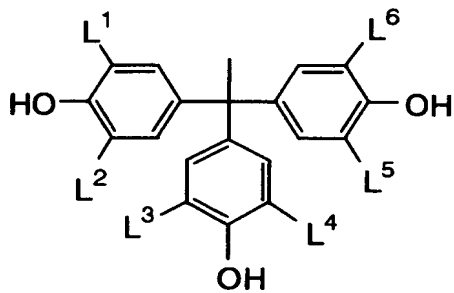
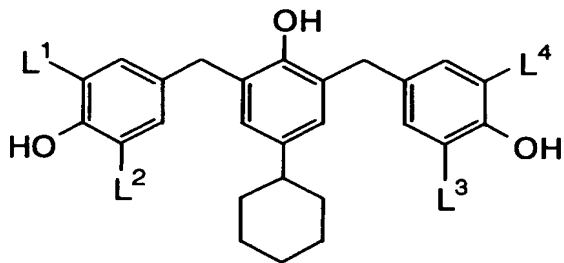
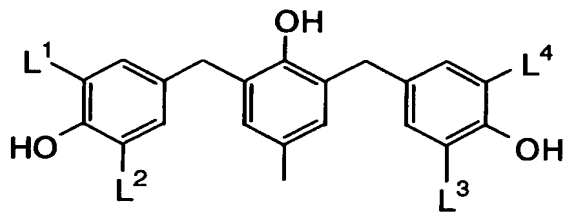
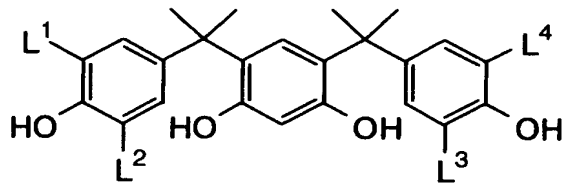
【0178】

【化 8 3】



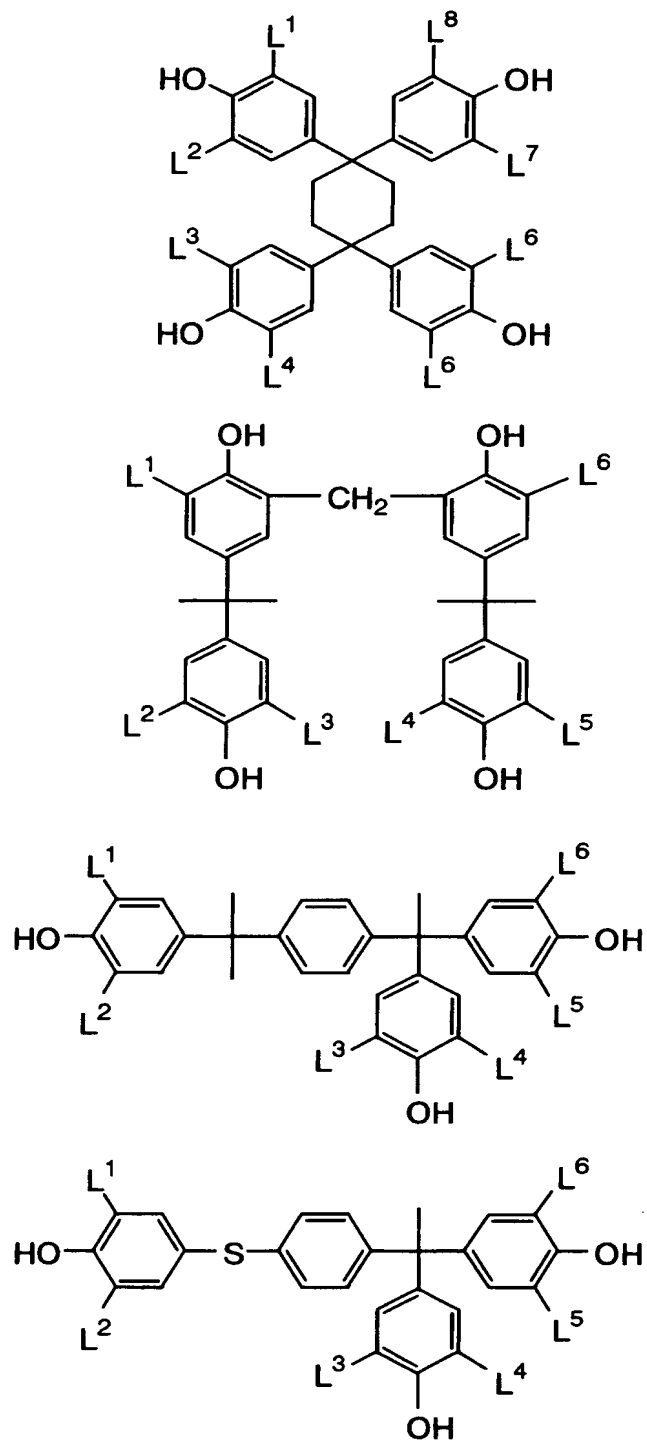
【 0 1 7 9 】

【化 8 4】



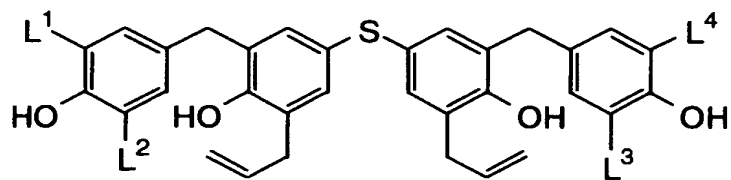
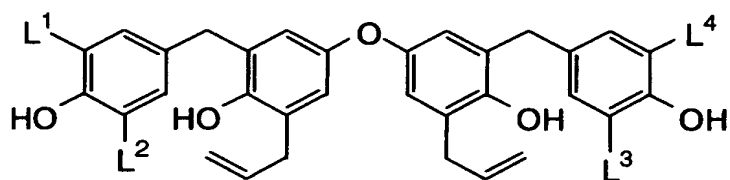
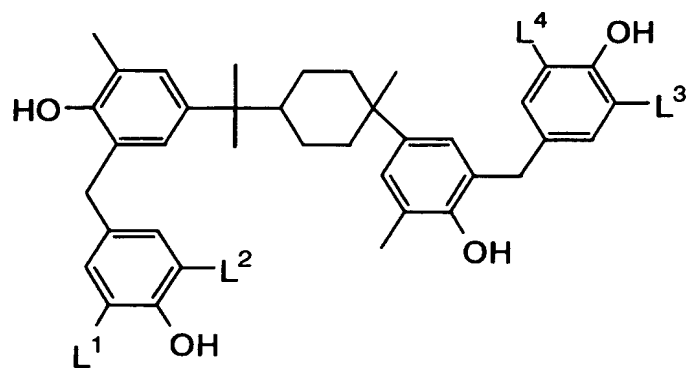
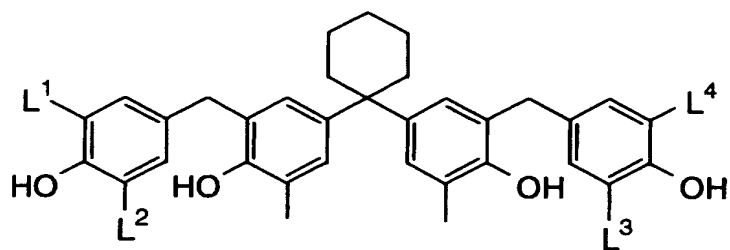
【0180】

【化 8 5】



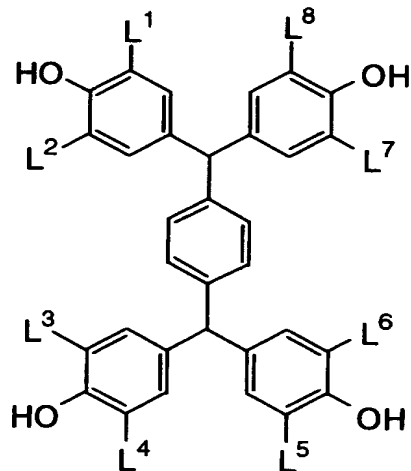
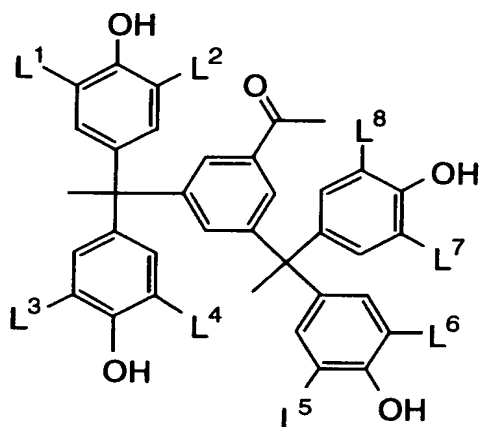
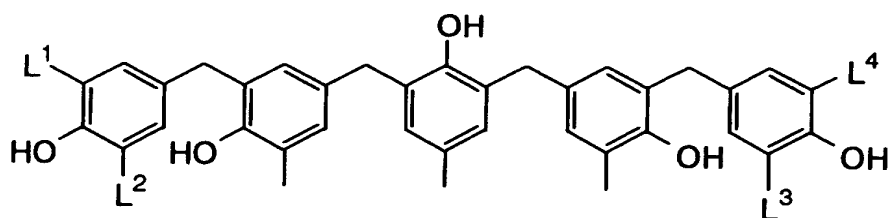
【0181】

【化 86】



【0182】

【化 87】



【0183】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができ

る。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0184】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP 632003 A1等に記載されている方法にて合成することができる。

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。

ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0185】

上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

【0186】

架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3～65質量%、好ましくは5～50質量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3質量%未満であると残膜率が低下し、また、65質量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0187】

本発明において、上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架

橋剤 (i)、(ii) を併用することもできる。

上記のフェノール誘導体に加えて併用しうる他の架橋剤の比率は、モル比で 100/0~20/80、好ましくは 90/10~40/60、更に好ましくは 80/20~50/50 である。

【0188】

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、「EP-A」と記載する）第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー-メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等が開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0189】

(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英国特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0190】

[7] 酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する溶解阻止化合物

本発明のレジスト組成物には、酸の作用により、アルカリ現像液中での溶解度が増大する溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）を更に含有し

ていてもよく、溶解阻止化合物は、分子量 3 0 0 0 以下の化合物が好ましく、2 2 0 n m 以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996) に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基としては、酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

本発明に係わるレジスト組成物を K r F エキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を 1 ～ 9 個含有するものが好ましく、さらに好ましくは 2 ～ 6 個含有するものである。

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3 0 0 0 以下であり、好ましくは 3 0 0 ～ 3 0 0 0 、更に好ましくは 5 0 0 ～ 2 5 0 0 である。

【 0 1 9 1 】

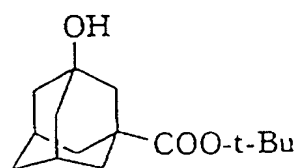
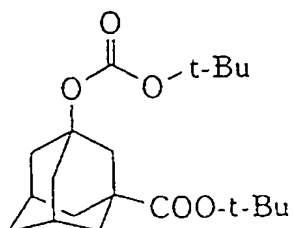
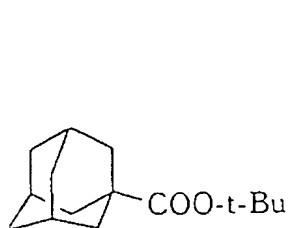
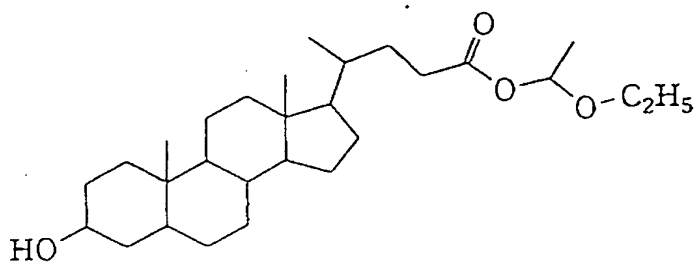
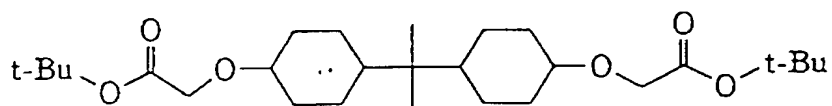
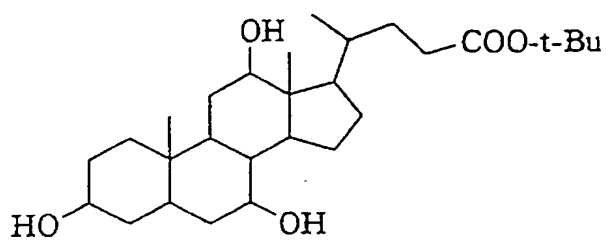
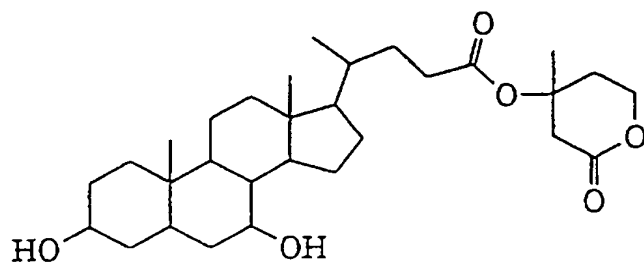
溶解阻止化合物の添加量は、レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは 3 ～ 5 0 質量 % であり、より好ましくは 5 ～ 4 0 質量 % である。

【 0 1 9 2 】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【 0 1 9 3 】

【化 8 8】



【0194】

[8] 本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、さらに、含窒素塩基性化合物、

染料、界面活性剤、可塑剤、光分解性塩基化合物、光塩基発生剤等を含有させることができる。

【 0 1 9 5 】

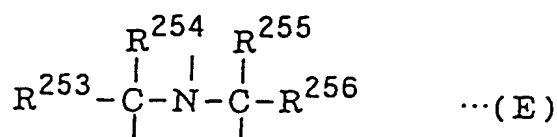
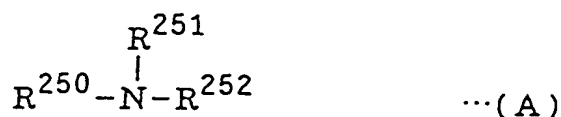
[8 - 1] (E) 含窒素塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい含窒素塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。

好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。式 (B) ~ (E) は、環構造の一部であってもよい。

【 0 1 9 6 】

【 化 8 9 】



【 0 1 9 7 】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹ 及び R²⁵² は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ~ 2 0 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹と R²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。

R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵ 及び R²⁵⁶ は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~

6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0198】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0199】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0200】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N

ー（2-アミノエチル）ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-（2-アミノエチル）ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-（アミノメチル）-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-（2-アミノエチル）モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0201】

酸発生剤（A）と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、（酸発生剤（A））／（含窒素塩基性化合物）（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。（酸発生剤（A））／（含窒素塩基性化合物）（モル比）は、好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0202】

〔8-2〕染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0203】

〔8-3〕溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する

。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0204】

〔8-4〕界面活性剤類

本発明のレジスト組成物は、更にフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のレジスト組成物が上記界面活性剤とを含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF30

3、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0205】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製

）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0206】

界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0207】

〔8-5〕可塑剤

本発明のレジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

【0208】

〔8-6〕光分解性塩基化合物

さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、

同 7-333844 号、米国特許 5663035 号、欧州特許 677788 号に記載の露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)を添加することもできる。

【0209】

[8-7] 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平 4-151156 号、同 4-162040 号、同 5-197148 号、同 5-5995 号、同 6-194834 号、同 8-146608 号、同 10-83079 号、欧州特許 622682 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0210】

本発明のレジスト組成物は、基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.1~4.0 μm が好ましい。

【0211】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト上層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0212】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD 装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平 7-69611 号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許 5294680 号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平 6-118631 号記載の樹脂バイ

ンダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0213】

また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0214】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、金属基板等）上に、直接あるいは予めこれらの基板上に塗設した上記反射防止膜上に本発明のレジスト組成物を塗布し、次にエキシマレーザー光、電子線又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。ここで露光光源としては、電子線、X線、EUV光を露光光源とする装置が好適に用いられる。

【0215】

本発明のレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テト

ラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0216】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容はこれにより限定されるものではない。

【0217】

<構成素材の合成>

(1) 酸発生剤 (A)

合成例 1 (酸発生剤 (A-2) の合成)

塩化メチレン 200 ml 中に、ヨードシルベンゼン 17.6 g (80 mmol) を加え、攪拌した。得られた懸濁溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸 14 ml (160 mmol) を滴下し、3 時間攪拌した。更に、ベンゼン 6.24 g (80 mmol) を滴下し、2 時間攪拌した。得られた沈殿物を濾過した後、エーテルで洗浄し、乾燥した。これにより、1,4-ビス [フェニル [(トリフルオロメタンスルホニル) オキシ] ヨード] ベンゼンを得た。

1,4-ビス [フェニル [(トリフルオロメタンスルホニル) オキシ] ヨード] ベンゼン 31.6 g (40 mmol)、酢酸銅 (II) 360 mg (2 mmol)、ジフェニルスルフィド 54.4 ml (330 mmol) を懸濁し、200℃で30分間攪拌した。これを室温になるまで冷まし、エーテルで洗浄、乾燥後、酸発生剤 (A-2) を得た。

以下、同様にして酸発生剤を合成した。

【0218】

(2) 酸分解性樹脂

合成例 1 (酸分解性樹脂 (R-20) の合成)

p-シクロヘキシルフェノール 83.1 g (0.5 モル) を 300 ml のトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル 150 g、水酸化ナトリウム 25 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 5 g、トリエチルアミン 60 g を加えて 120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-

シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。

ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（日本曹達社製VP-8000）20g，4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル6.5gをTHF80mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥すると酸分解性樹脂（R-20）が得られた。

以下、同様にして酸分解性樹脂を合成した。

【0219】

<ネガ型レジスト組成物の例>

実施例1～23及び比較例1～7

下記表1～3に示すように、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、架橋剤、含窒素塩基性化合物及び界面活性剤を溶剤に溶解させて溶液を調製し、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、ネガ型レジスト溶液を得た。

このネガ型レジスト溶液を6インチウェハー上に東京エレクトロン製スピンコーターMark8を用いて塗布し、110℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。

【0220】

このレジスト膜に、電子線描画装置（日立製HL750、加速電圧50KeV）を用いて、照射を行った。照射後に、110℃、90秒間ホットプレート上で加熱し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で、感度及び解像力について評価した。その結果を下記表4に示す。

【0221】

<感度>

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（日立製作所（株）製S-4300）を用いて観察した。0.15μm（ライン：スペース＝1：1）を解像するときの露光量（電子線照射量）を感度とした。

【0222】

<解像度>

上記の感度を示す露光量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像度とした。

【0223】

【表1】

表1

実施例	(B) 0.70g	酸発生剤 (A)	(C)	(E)	(D)	溶剤 8.5g	界面 活性剤 0.001g
1	(27) Mw=7500 x/y=85/15 Mw/Mn=1.7	A-5 0.05g	MM-1 0.25g	—	a-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
2	(1) Mw=11000 Mw/Mn=1.4	A-5 0.03g PAG4-7 0.02g	MM-1 0.25g	—	a-2 0.002g	S-1 7.5g S-2 1.5g	W-1
3	(29) Mw=9200 x/y=80/20 Mw/Mn=2.2	A-3 0.02g	MM-1 0.25g	OE-1 0.0007g	a-2 0.0003g	S-1 8.5g	W-1
4	(2) Mw=6000 Mw/Mn=1.12	A-4 0.01g	MM-2 0.20g	OE-2 0.0005g	a-37 0.0005g	S-1 5.0g S-2 3.5g	W-1
5	(93) Mw=9000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.12	A-5 0.01g A1-1 0.03g	MM-1 0.20g	OE-1 0.0005g	a-49 0.0015g	S-1 8.5g	W-1
6	(94) Mw=12000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.0	A-3 0.04g	MM-3 0.25g	OE-3 0.0001g	a-35 0.0019g	S-2 8.5g	W-2
7	(96) Mw=7000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.2	A-1 0.05g	MM-4 0.30g	OE-1 0.001g	a-34 0.001g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
8	(15) Mw=12800 Mw/Mn=1.8	A-2 0.07g	MM-1 0.30g	OE-1 0.0028g	a-22 0.0002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
9	(1) Mw=15000 Mw/Mn=1.4	A-10 0.02g	MM-1 0.25g	OE-2 0.0009g	a-27 0.0001g	S-1 7.0g S-2 1.5g	—
10	(2) Mw=9000 Mw/Mn=1.6	A-9 0.04g	MM-1 0.25g	OE-4 0.0001g	a-41 0.0019g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
11	(25) Mw=7800 x/y=80/20 Mw/Mn=1.9	A-13 0.01g A-4 0.01g	MM-1 0.25g	OE-4 0.0015g	a-44 0.0005g	S-1 8.5g	W-1
12	(31) Mw=10500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.7	A-19 0.05g	CL-1 0.25g	—	a-2 0.001g a-37 0.001g	S-1 2.0g S-2 6.5g	W-1

【0224】

【表 2】

表 2

実施 例	(B) 0.70g	酸発生剤 (A)	(C)	(E)	(D)	溶剤 8.5g	界面 活性剤 0.001g
13	(32) $M_w=7500$ $x/y=95/5$ $M_w/M_n=2.0$	A-4 0.01g A1-1 0.03g	MM-1 0.25g	OE-1 0.0005g	a-2 0.001g a-37 0.001g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
14	(33) $M_w=4500$ $x/y=90/10$ $M_w/M_n=1.6$	A-1 0.05g	CL-1 0.25g	OE-2 0.0005g	d-47 0.0015g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
15	(39) $M_w=8000$ $x/y=85/15$ $M_w/M_n=1.8$	A-15 0.04g	MM-4 0.30g	OE-3 0.0015g	d-20 0.0005g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
16	(28) $M_w=13500$ $x/y=90/10$ $M_w/M_n=1.5$	A-4 0.04g	MM-4 0.30g	OE-1 0.001g	d-1 0.001g	S-1 8.5g	W-2
17	(60) $M_w=9500$ $x/y/z=90/5/5$ $M_w/M_n=2.0$	A-1 0.03g	MM-1 0.20g	OE-3 0.0002g	d-8 0.0015g	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-1
18	(41) $M_w=6000$ $x/y=85/15$ $M_w/M_n=1.35$	A-2 0.10g	MM-3 0.25g	OE-1 0.001g	d-9 0.003g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
19	(93) $M_w=9000$ $x/y=85/15$ $M_w/M_n=1.6$	A-1 0.05g	MM-2 0.20g	OE-2 0.0015g	b-2 0.0005g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
20	(1) $M_w=15000$ $M_w/M_n=1.4$	A-5 0.04g PAG4-5 0.002g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	CL-2 0.25g	OE-2 0.0017g	b-37 0.0003	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
21	(97) $M_w=6800$ $M_w/M_n=2.2$	A-2 0.05g	MM-1 0.25g	OE-1 0.001g	b-2 0.001g	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-2
22	(1) $M_w=1000$ $M_w/M_n=1.2$	A-2 0.06g	MM-1 0.25g	OE-1 0.0005g	c-9 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2

【0225】

【表 3】

表 3

実施例	(B) 0.70g	酸発生剤 (A)	(C)	(E)	(D)	溶剤 8.5g	界面 活性剤 0.001g
23	(95) $M_w=6500$ $x/y=90/10$ $M_w/M_n=1.9$	A-2 0.05g	MM-1 0.25g	OE-1 0.0015g	c-18 0.0005g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 1	(1) $M_w=15000$ $M_w/M_n=1.4$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	CL-2 0.25g	OE-2 0.0017g	b-37 0.0003	S-1 8.5g	W-1
比較例 2	(1) $M_w=15000$ $M_w/M_n=1.4$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	CL-2 0.25g	OE-1 0.003g	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
比較例 3	(1) $M_w=15000$ $M_w/M_n=1.4$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	CL-2 0.25g	—	b-37 0.002	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 4	(1) $M_w=15000$ $M_w/M_n=1.4$	A-1 0.030g	MM-1 0.25g	—	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	—
比較例 5	(25) $M_w=7800$ $x/y=80/20$ $M_w/M_n=1.9$	A-1 0.030g	CL-1 0.25g	OE-4 0.002g	—	S-1 8.5g	W-1
比較例 6	(95) $M_w=6500$ $x/y=90/10$ $M_w/M_n=1.9$	A1-33 0.040g A1-1 0.010g	MM-1 0.25g	OE-2 0.002g	b-37 0.0003	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 7	(97) $M_w=6800$ $M_w/M_n=2.2$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g	MM-1 0.25g	—	b-37 0.02g	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-2

【0226】

表中の略号は、以下の通りである。

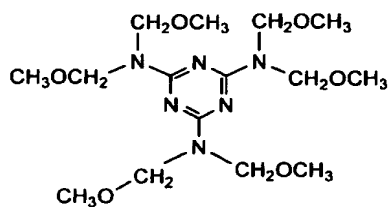
架橋剤 CL-1 及び CL-2 の構造を以下に示す。

【0227】

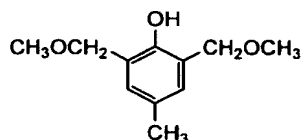
【化 90】

(架橋剤)

α-1:



α-2:



【0228】

含窒素塩基性化合物（いずれも東京化成（株）製）は、以下の通りである。

OE-1: 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノン-5-エン

OE-2: 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

OE-3: 4-ジメチルアミノピリジン

OE-4: トリ-n-ブチルアミン

【0229】

界面活性剤は、以下の通りである。

W-1: メガファック F176（大日本インキ化学工業（株）製）

W-2: シロキサンポリマー KP341（信越化学（株）製）

【0230】

溶剤は、以下の通りである。

S-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-2: プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0231】

【表 4】

表 4

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)
実施例 1	1.8	0.085
実施例 2	1.8	0.085
実施例 3	2.2	0.075
実施例 4	2.4	0.080
実施例 5	2.2	0.075
実施例 6	2.0	0.075
実施例 7	2.2	0.075
実施例 8	2.0	0.075
実施例 9	2.4	0.080
実施例 10	2.2	0.075
実施例 11	2.4	0.080
実施例 12	2.0	0.075
実施例 13	2.2	0.075
実施例 14	2.6	0.075
実施例 15	2.6	0.075
実施例 16	2.6	0.075
実施例 17	2.6	0.080
実施例 18	2.6	0.075
実施例 19	2.8	0.075
実施例 20	2.8	0.075
実施例 21	2.8	0.075
実施例 22	2.8	0.075
実施例 23	2.8	0.075
比較例 1	7.6	0.090
比較例 2	7.8	0.085
比較例 3	7.6	0.100
比較例 4	4.8	0.135
比較例 5	7.2	0.085
比較例 6	7.4	0.085
比較例 7	7.0	0.115

【0 2 3 2】

表 4 から、本発明に係わるネガ型レジスト組成物は、感度及び解像力に優れ、良好な性能を有していることがわかる。

【0 2 3 3】

<ポジ型レジスト組成物の例>

実施例 2 4 ～ 3 7 及び比較例 8 ～ 1 5

下記表 5 ～ 7 に示すように、酸分解性樹脂、酸発生剤、含窒素塩基性化合物及び界面活性剤を溶剤に溶解させて溶液を調製し、得られた溶液を $0.1 \mu\text{m}$ 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、ポジ型レジスト溶液を得た。

得られたポジ型レジスト溶液を使用し、実施例 1 と同様にレジスト膜を形成し、感度及び解像力を評価した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 3 4 】

【表 5】

表 5

実施例	(F) 0.70g	酸発生剤 (A)	(D)	(E)	溶剤 8.5g	界面 活性剤 0.001g
24	R-23 Mw=8000 x/y/z=10/70/20 Mw/Mn=1.21	A-1 0.05g	a-1 0.002g	—	S-1 8.5g	W-1
25	R-24 Mw=9000 x/y/z=70/25/5 Mw/Mn=1.51	A-5 0.05g	a-37 0.002g	—	S-1 7.5g S-2 1.5g	W-1
26	R-17 Mw=8000 x/y/z=10//70/20 Mw/Mn=2.05	A-5 0.03g A1-1 0.03g	a-49 0.0015g	OE-1 0.001 g	S-1 8.5g	W-1
27	R-13 Mw=6000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.10	A-3 0.02g	a-34 0.0005g	OE-4 0.0005g	S-1 5.0g S-2 3.5g	W-1
28	R-2 Mw=9000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.23	A-4 0.04g	a-27 0.0001g	OE-3 0.002g	S-1 8.5g	—
29	R-8 Mw=12000 x/y/z=70/20/10 Mw/Mn=1.13	A-5 0.01g	a-42 0.0005g	OE-3 0.0001g	S-2 8.5g	W-2
30	R-20 Mw=7000 x/y=85/15 Mw/Mn=2.2	A-3 0.07g	a-2 0.001g a-37 0.001g	OE-1 0.001 g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
31	R-21 Mw=7000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.13	A-1 0.02g PAG4-4 0.04g	d-47 0.0015g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
32	R-22 Mw=4000 x/y=70/30 Mw/Mn=2.50	A-2 0.07g	d-20 0.0005g	OE-2 0.003 g	S-1 8.5g	W-1
33	R-14 Mw=5000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.15	A-10 0.05g	d-1 0.001g	OE-1 0.001g	S-1 8.5g	W-2

【 0 2 3 5 】

【表 6】

表 6

実施例	(F) 0.70g	酸発生剤 (A)	(D)	(E)	溶剤 8.5g	界面 活性剤 0.001g
34	R-14 $M_w=2500$ $x/y=59/41$ $M_w/M_n=1.15$	A-9 0.04g	b-2 0.0005g	OE-1 0.0015g	S-1 8.5g	W-2
35	R-17 $M_w=5000$ $x/y/z=10//70/20$ $M_w/M_n=1.25$	A-13 0.03g A-4 0.01g	b-37 0.0003	OE-1 0.002 g	S-1 8.5g	W-1
36	R-14 $M_w=11000$ $x/y=91/9$ $M_w/M_n=1.30$	A-19 0.05g	c-9 0.001g	OE-1 0.001 g	S-1 8.5g	W-2
37	R-22 $M_w=8000$ $x/y=86/314$ $M_w/M_n=2.1$	A-5 0.04g PAG4-5 0.002g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	c-18 0.0005g	OE-1 0.002 g	S-1 8.5g	W-1
比較例 8	R-22 $M_w=8000$ $x/y=86/314$ $M_w/M_n=2.1$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	c-18 0.0005g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
比較例 9	R-22 $M_w=8000$ $x/y=86/314$ $M_w/M_n=2.1$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	—	OE-1 0.0025g	S-1 8.5g	W-1

【 0 2 3 6 】

【表 7】

表 7

比較例	(F) 0.70g	酸発生剤 (A)	(D)	(E)	溶剤 8.5g	界面 活性剤 0.001g
10	R-22 $M_w=8000$ $x/y=86/314$ $M_w/M_n=2.1$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g PAG4-38 0.001g PAG4-39 0.0002g	—	—	S-1 8.5g	W-2
11	R-23 $M_w=8000$ $x/y/z=10/70/20$ $M_w/M_n=1.21$	A-1 0.040g	—	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
12	R-23 $M_w=8000$ $x/y/z=10/70/20$ $M_w/M_n=1.21$	A1-33 0.040g A1-1 0.010g	—	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
13	R-23 $M_w=8000$ $x/y/z=10/70/20$ $M_w/M_n=1.21$	A1-33 0.040g A1-1 0.010g	—	—	S-1 8.5g	W-1
14	R-23 $M_w=8000$ $x/y/z=10/70/20$ $M_w/M_n=1.21$	PAG4-5 0.002g PAG4-26 0.040g	—	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
15	R-23 $M_w=8000$ $x/y/z=10/70/20$ $M_w/M_n=1.21$	A1-1 0.040g	—	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1

【0 2 3 7】

【表 8】

表 8

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)
実施例 24	2.0	0.085
実施例 25	2.0	0.085
実施例 26	2.4	0.070
実施例 27	2.4	0.075
実施例 28	2.4	0.070
実施例 29	2.6	0.075
実施例 30	2.2	0.070
実施例 31	2.8	0.070
実施例 32	2.8	0.070
実施例 33	2.8	0.070
実施例 34	3.0	0.075
実施例 35	3.0	0.070
実施例 36	3.0	0.070
実施例 37	3.0	0.070
比較例 8	7.4	0.090
比較例 9	7.6	0.090
比較例 10	5.2	0.125
比較例 11	6.8	0.090
比較例 12	7.2	0.095
比較例 13	5.2	0.130
比較例 14	7.4	0.095
比較例 15	8.0	0.100

【0238】

表 8 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、感度及び解像力に優れていることがわかる。

【発明の効果】

本発明により、活性光線又は放射線、特に電子線、X線、EUV光の照射によるパターン形成に関して、感度及び解像力に優れたレジスト組成物を提供するこ

とができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活性光線又は放射線、特に電子線、X線又はEUV光の照射によるパターン形成に関して、感度及び解像力に優れたレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定の部分構造と、対イオンとを有する、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、(D) 特定の化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。この組成物は他の成分との組合せを変えることによってネガ型、ポジ型両方に適用できる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 6 1 3 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社